



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

INGRID MARIA DITTERT

**REMOÇÃO DE ESPÉCIES DE CROMO EM ÁGUAS
CONTAMINADAS UTILIZANDO ALGA MARINHA
COMO ADSORVENTE**

FLORIANÓPOLIS

2011

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

Ingrid Maria Dittert

**REMOÇÃO DE ESPÉCIES DE CROMO EM ÁGUAS
CONTAMINADAS UTILIZANDO ALGA MARINHA
COMO ADSORVENTE**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Alberto Borges da Silva

Florianópolis

2011

Ingrid Maria Dittert

**REMOÇÃO DE ESPÉCIES DE CROMO EM ÁGUAS
CONTAMINADAS UTILIZANDO ALGA MARINHA
COMO ADSORVENTE**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Engenharia Química” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, Dezembro de 2011.

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto

Coordenador do CPGENQ:

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Orientador

Prof^a. Dr^a. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

Coorientadora

Prof. Dr. Eduardo Alberto Borges da Silva

Coorientador

Banca Examinadora

Prof. Dr. Erasmo Mancusi, EQA

Prof. Dr. José Antônio Ribeiro de Souza, CPGEA

Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle, FURB

Prof. Dr. Renato Wendhausen Júnior, FURB

Prof^a. Dr^a. Tirzhá Lins Porto Dantas, UFPR

AGRADECIMENTOS

Aos professores Antônio Augusto Ulson de Souza e Selene M. A. Guelli Ulson de Souza pela orientação, apoio e oportunidade para o desenvolvimento deste trabalho e também pela amizade e exemplo de competência, seriedade e ética.

Aos professores Eduardo Borges da Silva, Vitor Vilar e Alexandre Borges, pelo apoio e orientação durante o doutorado sanduiche em Portugal.

À CAPES, projeto FCT, pelo suporte financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Heloisa, pelas contribuições no desenvolvimento deste trabalho e valiosa amizade.

Ao Edevilson, pelo profissionalismo e sua disposição na secretaria de Pós-graduação de Engenharia Química.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Transferência de Massa e do Laboratório de Simulação Numérica em Sistemas Químicos.

Aos colegas do *Laboratory of Separation and Reaction Engineering* (FEUP): Livia, Catarina, Sandra, Ariana, Joana, João, Amit, Eva, Frederico.

Aos amigos, Ismael e Michele pela grande amizade.

Ao Marcelo, pelo incentivo, compreensão e carinho.

Aos meus irmãos, Isadora e Igor, pela amizade e companheirismo.

Em especial aos meus pais, Pelópidas e Maria Assunta, pela educação, incentivo e amor.

A Deus, por ser o meu refúgio e minha fortaleza.

RESUMO

Cromo e seus compostos são utilizados em diversas indústrias. Como resultados dessas aplicações industriais, grandes quantidades de compostos de cromo são despejados para o meio ambiente, podendo causar efeitos ecológicos e biológicos adversos. Recentemente, os processos de bio sorção mostraram ter um bom potencial para a remoção de metais, substituindo os métodos convencionais. Neste trabalho, a macroalga marinha *Laminaria digitata*, na forma protonada, foi utilizada como bio sorvente no tratamento de águas contaminadas com cromo. A alga marrom *L. digitata* foi coletada na costa norte de Portugal. A biomassa seca foi cortada em pequenas partículas e, subsequentemente, protonada por imersão em HNO_3 sob agitação constante durante 3 h ou 6 h. Este procedimento foi repetido duas vezes. A biomassa foi então, lavada várias vezes com água destilada até pH 4 e seca em estufa. Estudos cinéticos de bio sorção de Cr (VI) foram realizados em reatores de vidro com capacidade de 1 L contendo 800 mL da solução de metal (10, 50 ou 300 mg L^{-1}). As condições otimizadas foram a concentração de biomassa de 4 g L^{-1} e o pH de 2,5 em 20 °C. O efeito da temperatura também foi avaliado. A cinética de redução de Cr (VI) em regime contínuo foi avaliada em diferentes vazões (1; 2,5; 5 e 10 mL min^{-1}), com uma solução de alimentação de 10 mg L^{-1} de Cr (VI), utilizando uma coluna de leito fixo. O equilíbrio de bio sorção de Cr (III) pela alga protonada foi estudado em diferentes pH (1 a 4) sob condições de temperatura constante (25 °C e 40 °C) usando um refrigerador termostático. Os experimentos foram realizados em duplicata com concentração inicial de Cr na faixa de 5 a 250 e 2 g L^{-1} de biomassa. O equilíbrio de bio sorção do Cr (III) proveniente do processo de redução também foi avaliado com concentrações iniciais de 5 a 100 mg L^{-1} e 1 g L^{-1} de biomassa. Durante o contato com o adsorvente, observou-se uma redução do Cr (VI) a Cr (III) pela matéria orgânica do sólido e a completa remoção de Cr (VI) foi obtida em 48 h para um pH de 2,5. Foi verificado que a concentração da biomassa, temperatura e o pH são fatores que exercem bastante influência na redução do Cr (VI); para maiores valores de concentrações de biomassa e de temperatura, obteve-se maior taxa de remoção e, para menores valores de pH, maior foi a taxa de remoção obtida. A concentração inicial do Cr (VI), por outro lado, não apresentou influência na taxa de remoção para baixas concentrações, entretanto, foi verificada uma diminuição na cinética, devido a maior defasagem dos compostos

orgânicos oxidados. Os resultados experimentais foram ajustados a uma cinética química de primeira ordem sendo o valor da constante cinética de $0,061 \pm 0,002 \text{ h}^{-1}$. A capacidade de redução de Cr (VI) obtida foi de 120 mg g^{-1} para pH 2,5. Foi observado que os sítios ativos envolvidos no processo de adsorção do Cr (VI) são, em parte, os mesmos envolvidos no processo de adsorção do Cr (III). A energia de ativação obtida para a remoção de Cr (VI) pela alga *Laminaria d.* foi de $42,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Nos ensaios realizados em coluna a diferentes vazões de alimentação, foi obtido um efluente final com concentração nula de Cr (VI) e uma concentração de cromo total de $4,5 \pm 0,3 \text{ mg L}^{-1}$, para a vazão de 1 mL min^{-1} . Foi verificada a capacidade da alga *Laminaria* na adsorção de Cr (III). Dados cinéticos foram satisfatoriamente descritos por uma cinética de pseudo-segunda ordem. Para uma concentração inicial de Cr (III) de 232 mg L^{-1} , os parâmetros do modelo cinético de pseudo-segunda ordem são $k_{2,\text{ads}} = 0,01 \text{ g mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$; $q_{\text{eq}} = 43,0 \pm 0,9 \text{ mg g}^{-1}$. A biossorção de Cr (III) foi fortemente dependente do pH do meio, sendo que a temperatura apresentou pouca influência. O aumento do pH gerou um aumento na capacidade de biossorção do Cr (III) na alga. Os modelos de Langmuir e Freundlich foram selecionados para descrever as isotermas do Cr (III). O modelo de Langmuir ajustou melhor os resultados, segundo teste-F aplicado para um nível de confiança de 95%. Os parâmetros q_L e k_L do modelo de equilíbrio de Langmuir são $41 \pm 1 \text{ mg g}^{-1}$ e $0,31 \pm 0,04 \text{ L mg}^{-1}$, respectivamente. Análises de FTIR indicaram a participação de grupos carboxílicos e amida na interação com metal.

ABSTRACT

Chromium and its related compounds are used in several industries. As result of these industrial applications, large quantities of chromium compounds are discharged into the environment and may cause adverse biological and ecological effects. Recently, biosorption processes showed to have a good potential for metals removal, replacing conventional methods. In this work, the seaweed *Laminaria*, in a protonated form, has been used as biosorbent for treatment of water contaminated with chromium. The brown seaweed *L. digitata* was collected from the north coast of Portugal. The dried biomass was then cut to small particles and subsequently protonated by soaking into HNO_3 under constant shaking for 3 h or 6 h. This procedure was repeated twice. After that, the biomass was rinsed several times with distilled water until pH 4 and then it was dried in an oven. Biosorption kinetic studies of Cr (VI) were carried out in a batch system using a 1 L capacity glass vessel containing 800 mL of metal solution (10, 50 or 300 mg L^{-1}). The optimized conditions were the biomass concentration of 4 g L^{-1} and pH 2.5 at 20 °C. The effect of temperature was also evaluated. The kinetic studies of reduction of Cr (VI) were also evaluated in continuous flows using a fixed bed column at different flows (1; 2.5; 5 and 10 mL min^{-1}) and initial solution of 10 mg L^{-1} of Cr (VI). Biosorption equilibrium of Cr (III) by protonated seaweed was studied at different pH (1 to 4) under constant temperature (25 °C and 40 °C) using a thermostatic refrigerator. The experiments were carried out in duplicate with initial concentration of chromium in the range of 5 to 250 mg L^{-1} and 2 g L^{-1} of biomass concentration. Biosorption equilibrium of Cr (III) was also studied with initial concentration of 5 to 100 mg L^{-1} and 1 g L^{-1} of biomass concentration. During the contact with the adsorbent, it was observed a reduction of Cr (VI) to Cr (III) by organic matter of the solid and the complete removal of Cr (VI) was obtained in 48 h at pH 2.5. It was found that the biomass concentration, temperature and pH are factors that show considerable influence on reduction of Cr (VI). Higher biomass concentrations and temperature increase the removal rate and lower pH values increase the removal rate. The initial concentration of Cr (VI), on the other hand, had no effect on removal rate at low concentrations, however a decrease was observed in the kinetics due to a larger quantity of oxidized organic compounds. The experimental results were fitted to a first-order chemical kinetics and the value of the kinetic constant was $0.061 \pm 0.002 \text{ h}^{-1}$. The capacity of

algae to reduce Cr (VI) was 120 mg g^{-1} at pH 2.5. It was observed that the active sites involved in adsorption of Cr (VI) are, in part, the same involved in the process of adsorption of Cr (III). The activation energy obtained for removal of Cr (VI) by algae *Laminaria d.* was 42.9 kJ mol^{-1} . Tests in a continuous flow were conducted at different flow rates and proved to be a final effluent with zero concentration of Cr (VI) and total chromium concentration of $4.5 \pm 0.3 \text{ mg L}^{-1}$, for flow rate of 1 mL min^{-1} . It was verified the capacity of the algae *Laminaria* on the adsorption of Cr (III). Kinetic data were satisfactorily described by a kinetic of pseudo-second order. For an initial concentration of Cr (III) of 232 mg L^{-1} the parameters of the kinetic model of pseudo-second order are $K_{2, \text{ ads}} = 0.01 \text{ mg g}^{-1} \text{ h}^{-1}$; $q_{\text{eq}} = 43 \pm 0.9 \text{ mg g}^{-1}$. The chromium adsorption was strongly dependent of the pH solution and less dependent of the temperature. And with increasing pH increases the adsorption capacity of Cr (III) in seaweed. The Langmuir and Freundlich models were selected to describe the isotherms of Cr (III). The Langmuir model fitted better the results, according of F-test applied to a confidence level of 95%. The parameters q_L and k_L of the Langmuir equilibrium model are $41 \pm 1 \text{ mg g}^{-1}$ and $0.31 \pm 0.04 \text{ mg L}^{-1}$, respectively. FTIR analysis indicated the participation of amide and carboxylic groups in the interaction with metal.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fucoidina.	49
Figura 2. Monômeros de alginato.	51
Figura 3. Distribuição de Sips (f) para $m_H = 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$, considerando $\log K'_H = 0$	62
Figura 4. Alga <i>Laminaria digitata</i>	66
Figura 5. Alga após lavagem ácida.	66
Figura 6. Agitador orbital	71
Figura 7. Instalação experimental para realização dos ensaios em coluna de leito fixo.	74
Figura 8. Dados experimentais e curvas do modelo contínuo obtidas para a titulação potenciométrica da alga <i>Laminaria</i>	77
Figura 9. Curvas do modelo contínuo obtidas para a titulação potenciométrica e função afinidade de distribuição para íons hidrogênio.	79
Figura 10. (a) FTIR do biossorvente natural e após protonação; (b) Escala ampliada na faixa de $1800 - 800 \text{ cm}^{-1}$	80
Figura 11. Remoção de Cr (VI) pela biomassa protonada <i>Laminaria digitata</i>	82
Figura 12. Efeito do Cr (III) em solução na cinética de redução do Cr (VI).	83
Figura 13. Influência dos diferentes tempos de protonação da alga na remoção de Cr (VI).	84
Figura 14. (a) Remoção de Cr (VI) com diferentes concentrações de biomassa; (b) Remoção de Cr total com diferentes concentrações de biomassa.	86
Figura 15. (a) Remoção de Cr (VI) com diferentes concentrações iniciais de Cr (VI); (b) Remoção de Cr total com diferentes concentrações iniciais de Cr (VI).	88
Figura 16. Diagrama de especiação de Cr (VI) em função do pH (a) para uma concentração de aproximadamente $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; (b) para uma concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	90
Figura 17. Influência do pH na remoção do Cr (VI).	92

Figura 18. Eficiência de remoção do cromo total em diferentes valores de pH.	93
Figura 19. Efeito do pH (a) na remoção de Cr (VI); (b) remoção de Cr total; (c) variação da quantidade de carbono orgânico na solução.	95
Figura 20. Efeito da temperatura na (a) remoção de Cr (VI); (b) remoção de Cr total.	97
Figura 21. Gráfico de $\ln K$ vs. $1/T$ para a remoção de Cr (VI) pela alga <i>Laminaria</i>	99
Figura 22. Capacidade de (a) redução do Cr (VI); (b) absorção do Cr total; (c) TOC da solução.	101
Figura 23. (a) Gráfico de FTIR referente à alga protonada, alga após a redução de Cr (VI) em pH 1 e 2,5 e alga após a remoção do Cr (III) proveniente do processo de redução do Cr (VI); (b) gráfico ampliado na região 1800 a 800 cm^{-1}	103
Figura 24. Influência da vazão de alimentação na remoção de Cr (VI) da solução.	105
Figura 25. Concentração de Cr (VI) e Cr total na saída da coluna	106
Figura 26. Diagrama da fração molar das espécies de Cr (III) de acordo com o pH do meio.	107
Figura 27. Efeito do pH da solução no potencial de adsorção do Cr (III).	108
Figura 28. Isotermas de bioadsorção de Cr (III) usando alga <i>Laminaria</i> protonada em diferentes pH.	109
Figura 29. Isotermas de bioadsorção de Cr (III) usando alga <i>Laminaria</i> protonada nas temperaturas de 25 e 40 °C.	110
Figura 30. Evolução da bioadsorção do Cr (III) na alga <i>Laminaria</i> protonada com o tempo de contato para pH 2,5 e 4,0.	112
Figura 31. Evolução da bioadsorção do Cr (III) na alga <i>Laminaria</i> protonada com o tempo de contato para diferentes temperaturas. Condições: concentração de alga de 2 g L^{-1} e pH 4,0.	114
Figura 32. (a) FTIR do bioadsorvente protonado e após a adsorção de 250 mg L^{-1} Cr (III); (b) FTIR em escala ampliada na faixa de 1800 – 800 cm^{-1}	116
Figura 33. Isotermas obtidas para as soluções de Cr (III) em pH 2,5 e 4 e Cr_{red} em pH 4.	118

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Principais fontes de poluição de metais no meio ambiente	31
Tabela 2. Teor máximo de metais permitido para o lançamento de efluentes de acordo com a Resolução Conama, 2008.	32
Tabela 3. Composição das espécies <i>Laminaria</i> na literatura.....	50
Tabela 4. Principais grupos de ligação em algas marrons.	51
Tabela 5. Valores obtidos na determinação do teor de sólidos voláteis, cinzas e cromo da alga <i>L. natural</i> e protonada.	75
Tabela 6. Propriedades físicas da alga <i>L. protonada</i>	76
Tabela 7. Parâmetros do modelo de distribuição contínua e constantes de protonação para a alga <i>Laminaria</i>	77
Tabela 8. Principais grupos funcionais presentes na alga <i>Laminaria natural</i> e os correspondentes picos de absorção no infravermelho.....	81
Tabela 9. Parâmetros do modelo cinético de primeira ordem para diferentes concentrações de biomassa.	87
Tabela 10. Parâmetros do modelo cinético de primeira ordem para diferentes concentrações iniciais.	89
Tabela 11. Parâmetros do modelo cinético de primeira ordem para diferentes valores de pH.	93
Tabela 12. Teor de voláteis, TOC e cromo presente nas algas após redução de Cr (VI) em pH 2,5 e 1,0.	96
Tabela 13. Parâmetros do modelo cinético de primeira ordem para diferentes temperaturas.	98
Tabela 14. Parâmetros estimados dos modelos de equilíbrio de Langmuir e Freundlich.	111
Tabela 15. Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado à bioissorção do Cr (III) a diferentes pH e temperaturas.	111
Tabela 16. Parâmetros dos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem Lagergren e pseudo-segunda ordem.....	113
Tabela 17. Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado à bioissorção do Cr (III) a diferentes pH e temperaturas.	113

LISTA DE ABREVIATURAS E NOMENCLATURA

- a - massa de material por volume total de solução (g L^{-1})
AAS - *Atomic Absorption Spectrometry* (Espectrometria de Absorção Atômica)
b - caminho ótico (cm)
c - concentração (mol L^{-1})
Cr - cromo
Cr (VI) - cromo hexavalente
Cr (III) - cromo trivalente
 C_A - concentração de ácido a adicionar (HNO_3) (mol L^{-1})
 C_B - concentração de base em solução após cada adição (NaOH) (mol L^{-1})
Ce - concentração de equilíbrio do metal na solução (mg L^{-1})
 C_H - concentração do próton na solução (mmol L^{-1})
 C_{NaOH} - concentração da solução titulante (base) (mol L^{-1})
 C_{OH} - concentração do hidróxido em solução (mmol L^{-1})
CI - carbono inorgânico
CT - carbono total
 C_0 - concentração inicial do metal (mg L^{-1})
C - concentração final do metal (mg L^{-1})
 C/C_0 - Razão entre a concentração no instante t e a concentração inicial
DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO - Demanda Química de Oxigênio
 E_a - energia de ativação da bioissorção (J mol^{-1})
 F_{cal} - valor calculado de F
 F_{1-a} - valor tabelado de F crítico
 f_i - função distribuição de Sips
FTIR - *Fourier Transform Infrared* (Infravermelho por Transformada de Fourier)
H - umidade (%);
 $k_{1,\text{ads}}$ - constante de bioissorção de pseudo-primeira ordem de Lagergren (min^{-1})
 $k_{2,\text{ads}}$ - constante de bioissorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

K_H - constante de protonação de equilíbrio aparente para os grupos carboxílicos ($L \text{ mmol}^{-1}$)

K'_H - valor médio da distribuição de afinidades para o próton ($L \text{ mmol}^{-1}$)

$K'_{i,H}$ - valor médio da distribuição de afinidades para o próton ($i=1$ grupo carboxílico; $i=2$ grupo hidroxílico) ($L \text{ mmol}^{-1}$)

K_L - constante de equilíbrio de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$)

K_F - constante do modelo de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1})(L \text{ mg}^{-1})^{1/n}$)

K_s - constante de hidrólise

m - massa de bioissorvente (g)

m_i - massa inicial (g)

m_s - massa após a secagem (g)

q_e - quantidade de íon metálico por unidade de massa de bioissorvente no equilíbrio (mg g^{-1})

Q_H carga da partícula na desprotonação (mmol g^{-1})

$Q_{\max,j}$ - carga ou concentração total da classe de sítios ativos j ($j=1$ grupo carboxílico; $j=2$ grupo hidroxílico) (mmol g^{-1} ou mg g^{-1})

q_L - capacidade máxima bioissorvida (mg g^{-1})

q_t - quantidade de íon metálico por unidade de massa de bioissorvente no instante t (mg g^{-1})

R^2 - coeficiente de correlação

S_R^2 - Variância

$1/n$ - intensidade de bioissorção

t - tempo de experiência

TOC - *Total Organic Carbon* (Carbono Orgânico Total)

v - volume da solução (L)

V - volume da solução titulante adicionada (base) (mL)

V_o - volume inicial de solução colocado na célula (mL)

ϵ - absorvidade molar ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

σ_i - desvio padrão relativo

$\theta_{i,X}$ - fração de sítios ativos, i , ocupados pelas espécies X (H ou M)

$\theta_{T,X}$ - fração total dos sítios ocupados pelas espécies X

ρ_{ap} - densidade aparente do bioissorvente (g cm^{-3})

ΔG^0 - energia livre de Gibbs da bioissorção (kJ mol^{-1})

ΔH^0 - variação de entalpia da bioissorção (kJ mol^{-1})

ΔS^0 - variação de entropia da bioissorção ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
2. OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	25
2.1 OBJETIVO GERAL	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
3.1 CROMO: PROPRIEDADES E OCORRÊNCIA	27
3.2 A PRESENÇA DE CROMO EM EFLUENTES INDUSTRIAIS	30
3.3 MÉTODOS DE TRATAMENTO CONVENCIONAIS DE REMOÇÃO DE METAIS	32
3.3.1. Precipitação química.....	33
3.3.2. Troca iônica	33
3.3.3. Filtração com membranas	33
3.3.4. Coagulação e floculação	34
3.3.5. Adsorção	34
3.3.6. Biossorção	35
3.3.6.1. Mecanismos de biossorção.....	36
3.3.6.2. Fatores que afetam a biossorção.....	40
3.3.6.3. Efeito do pré-tratamento da biomassa	43
3.3.6.4. Biossorventes	44
3.3.6.5. Dessorção e reutilização do biossorvente	52
3.3.6.6. Possíveis aplicações da biossorção.....	53
3.3.6.7. Adsorção em coluna de leito fixo	53
3.4. INTRODUÇÃO À TEORIA DE ADSORÇÃO.....	54
3.4.1. Equilíbrio de adsorção	54
3.4.1.1. Modelo de Langmuir	55
3.4.1.2. Modelo de Freundlich	56

3.4.2. Cinética de adsorção.....	56
3.4.2.1. Modelo de primeira-ordem	56
3.4.2.2. Modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren	57
3.4.2.3. Modelo de pseudo-segunda ordem.....	58
3.4.3. Energia de ativação da biossorção.....	58
3.4.4. Parâmetros termodinâmicos da biossorção.....	59
3.5. QUANTIFICAÇÃO DE GRUPOS FUNCIONAIS – TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA	60
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	65
4.1. PREPARAÇÃO DO BIOSSORVENTE	65
4.2. CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE	67
4.3. REAGENTES	68
4.4. EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS DE ANÁLISE	68
4.4.1. Espectrofotometria UV/Vis	69
4.4.2. Espectrometria de absorção atômica em chama	69
4.4.3. Análise do Carbono orgânico total (TOC)	69
4.5. EXPERIMENTOS EM BATELADA	70
4.5.1. Cinética de redução de cromo (VI).....	70
4.5.2. Cinética de biossorção de cromo (III)	71
4.5.3. Equilíbrio de biossorção de cromo (III)	72
4.5.4. Equilíbrio de biossorção de Cr (III) resultante da redução do Cr (VI)	73
4.6. CINÉTICA DE REDUÇÃO DE CR (VI) EM REGIME CONTÍNUO	73
4.7. PARÂMETROS DE ESTIMAÇÃO	74
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE	75
5.2. REMOÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE EM BATELADA	82
5.2.1. Preparação do biossorvente	83

5.2.2. Efeito da concentração de biomassa	85
5.2.3. Efeito da concentração inicial.....	87
5.2.4. Avaliação da influência do pH.....	89
5.2.5. Efeito da temperatura.....	96
5.2.6. Infravermelho	102
5.3. REMOÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE EM REGIME CONTÍNUO	104
5.4. BIOSSORÇÃO DO CROMO TRIVALENTE	106
5.5. COMPARAÇÃO DAS CAPACIDADES DE ADSORÇÃO DAS ESPÉCIES DE CR.....	117
6. CONCLUSÃO	119
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	121
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123

1. INTRODUÇÃO

Diversas são as fontes de metais no meio ambiente, as quais podem ser de origem natural ou antropogênica. As fontes naturais provêm de rochas magmáticas, sedimentares e metamórficas, do intemperismo, formação dos solos e do ciclo das rochas e as fontes antropogênicas são decorrentes da atividade humana como produção industrial e agricultura (BRADL, 2005).

Devido aos processos industriais, grandes quantidades de metais são despejadas em resíduos líquidos, sólidos e gasosos no meio ambiente, podendo ocasionar efeitos biológicos e ecológicos adversos.

Por causa de sua alta solubilidade em ambientes aquáticos, os metais podem ser adsorvidos por organismos vivos. Uma vez que eles entram na cadeia alimentar, grandes concentrações de metais podem se acumular no corpo humano. Se os metais são ingeridos além da concentração permitida, eles podem causar sérios distúrbios.

Os efeitos tóxicos dos metais no corpo humano são em parte devido à inibição direta de sistemas enzimáticos, em parte devido à alteração indireta do equilíbrio dos íons metálicos essenciais e consequente inibição de sua disponibilidade biológica. Efeitos induzidos por metais são vários desde irritação e efeitos tóxicos agudos ou sistemáticos a efeitos mutagênicos e carcinogênicos (PIETRO, 2002).

Portanto, é necessário tratar o metal contaminante no efluente antes da sua descarga para o meio ambiente. Para atender o aumento das regulamentações ambientais, uma ampla gama de tecnologias de tratamento, tais como precipitação química, coagulação e filtração, floculação, troca iônica e membranas têm sido desenvolvidas para a remoção de metais em águas residuais. Adsorção tem sido reconhecida como um método efetivo e econômico para baixas concentrações de metais em efluentes (TARLEY e ARRUDA, 2004; YABE e de OLIVEIRA, 2003).

O interesse de pesquisadores por materiais de baixo custo na remoção de metais, como uma alternativa ao tratamento com carvão ativado, tem aumentado. Em especial, resíduos e materiais biológicos têm demonstrado bom potencial para a remoção de metais, mas somente materiais de baixo custo com alta eficiência na capacidade e seletividade para íons metálicos são adequados para o processo em larga escala.

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo principal utilizar algas marinhas na remediação de águas contaminadas com cromo.

2. OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho consiste em analisar o potencial de remoção das espécies Cr (VI) e Cr (III), em solução aquosa, utilizando alga marinha como bioissorvente.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o bioissorvente: física (umidade, densidade real e aparente, porosidade e área superficial específica) e quimicamente (grupos funcionais);
- Avaliar o efeito de alguns parâmetros (temperatura, pH, concentração inicial de metal e concentração de biomassa) nos processos de bioissorção e redução de Cr (VI);
- Avaliar a capacidade de bioissorção da espécie Cr (VI) pela alga marinha *Laminaria digitata*;
- Avaliar a capacidade de remoção da espécie de Cr (III) proveniente da redução do Cr (VI);
- Realizar ensaios de redução de Cr (VI) em regime contínuo (coluna de adsorção) obtendo as curvas de ruptura para diferentes vazões;
- Avaliar o efeito do pH e da temperatura na bioissorção de Cr (III);
- Avaliar a capacidade de bioissorção de Cr (III) pela alga marinha *Laminaria digitata*;

ESTRUTURA E ORGANIZAÇÃO DA TESE

A estrutura da tese está esquematizada a seguir:

Capítulo 3. Revisão Bibliográfica

Onde são abordados os assuntos referentes à problemática ambiental devido à presença de cromo bem como os processos utilizados na remoção;

Capítulo 4. Material e Métodos

Apresentação dos materiais, equipamentos e a descrição da metodologia de análise e remoção das espécies de cromo utilizada neste trabalho;

Capítulo 5. Resultados e Discussões

Abordagem dos itens descritos nos objetivos;

Capítulo 6. Conclusões

Apresentação das conclusões gerais do estudo realizado;

Capítulo 7. Sugestões para trabalhos futuros

Onde são enumeradas algumas propostas para uma melhor compreensão dos processos que envolvem a biossorção de Cr (VI) e Cr (III).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presença de íons metálicos tóxicos no meio ambiente, devido a sua descarga descontrolada proveniente de seu intenso uso na atividade industrial, tem provocado um aumento no número de estudos sobre a remoção de íons metálicos em efluentes. Visto que reflete no impacto ambiental e humano, vários métodos de tratamentos convencionais têm sido utilizados visando à redução da concentração de íons metálicos em efluente industriais, nomeadamente, precipitação química, oxidação-redução, troca iônica, osmose inversa, eletrodialise, adsorção, etc. Entretanto, de maneira geral, esses métodos envolvem uso de reagentes caros e tóxicos, apresentam baixa eficiência de remoção, principalmente para baixas concentrações de íons em solução e por vezes geram grandes quantidades de resíduos químicos. Assim, a busca por novas tecnologias visando à recuperação dos metais e utilização materiais residuais para a remoção de íons metálicos em efluentes industriais aquosos tem se intensificado.

Nas próximas seções será abordada a importância, origem, impacto humano e ambiental referentes ao cromo bem como alguns dos métodos de remoção de íons metálicos, dando particular ênfase à biossorção.

3.1. CROMO: PROPRIEDADES E OCORRÊNCIA

Cromo, na forma cristalina, é um metal duro de aço-cinza caracterizado por um peso atômico de 51,996, número atômico de 24, densidade de 7,14, ponto de fusão de 1900 °C, e ponto de ebulição de 2642 °C. Quatro isótopos de Cr ocorrem naturalmente Cr^{50} (4,3%), Cr^{52} (83,8%), Cr^{53} (9,6%) e Cr^{54} (2,4%). Cromo elementar é muito estável, mas geralmente não é encontrado puro na natureza. Cromo pode existir em estados de oxidação variando de -2 a +6, mas somente duas delas, trivalente e hexavalente, são suficientemente estáveis para ocorrer no meio ambiente. Cr (III) é encontrado principalmente ligado à matéria orgânica no solo e em ambiente aquáticos. Cr (VI) ocorre usualmente associado com oxigênio, como os oxiânions cromato (CrO_4^{2-}) e dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (SHANKER *et al.*, 2005).

Cromo e seus compostos são utilizados em várias indústrias como a metalúrgica (aço, ferro e ligas não ferrosas), refratária (cromo e

magnesita de cromo) e química (pigmentos, eletro-platina, curtimento e outras) (KOTAS e STASICKA, 2000).

Os efeitos fisiológicos do cromo em sistemas biológicos dependem do seu estado de oxidação. Cr (III) é considerado um elemento traço essencial para o funcionamento adequado de organismos vivos estando associado ao controle do metabolismo da glicose e de lipídios em mamíferos (ANDERSON, 2005). Em geral, a toxicidade do cromo trivalente de mamíferos é baixa porque a sua permeabilidade da membrana é baixa e não é corrosivo; ainda mais, há pouca tendência para o Cr (III) ser introduzido nas cadeias alimentares na forma inorgânica. No entanto, compostos organo-Cr (III) podem ter tendências de acúmulo significativamente diferentes (EISLER, 1986). Cr (VI) é cancerígeno para o corpo humano causando danos nos tecidos na forma de tumores (KIM *et al.*, 2002). Os efeitos tóxicos do Cr (VI) parecem estar relacionados à forte ação oxidante dos cromatos, e todas as interações biológicas de cromatos parecem resultar na redução à forma Cr (III) e posterior coordenação a moléculas orgânicas.

Para o cromo hexavalente, os valores da dose letal (LD-50, 96 h) encontrada para espécies marinhas na água doce ficaram entre 445 e 2.000 ppb. Para o cromo trivalente, LD-50 (96 h), as concentrações foram 2.000 e 3.200 ppb para organismos de água doce e 3.300 a 7.500 ppb para a biota marinha (EISLER, 1986). Numa pessoa adulta, a dose oral letal é de 50-70 mg de cromato solúvel por kg de peso corporal (VILAR, 2006).

Não somente a toxicidade, mas a também a mobilidade e a biodisponibilidade de cromo dependem fundamentalmente da sua forma química. A forma hexavalente existe como componente de um ânion complexo que varia com o pH. Estas formas iônicas de Cr (VI) são altamente solúveis em água e, portanto, móveis no ambiente aquático comparado às espécies de Cr (III), moderadamente solúveis.

A interconversão de Cr (III) e Cr (VI) é controlada por vários fatores incluindo a presença e concentração de espécies de cromo, agentes oxidantes e redutores, agentes complexantes, potenciais eletroquímicos de reações de redução e oxidação, temperatura ambiente, luz, sorventes e reações ácido-base (KIMBROUGH *et al.*, 1999). Oxiânions de Cr (VI) são facilmente reduzidos a formas trivalentes por doadores de elétrons como matéria orgânica ou espécies inorgânicas redutoras, na qual estão presentes no solo, na água e na atmosfera (KOTAS e STASICKA, 2000).

A natureza e o comportamento das várias formas de cromo encontradas em águas residuais podem ser completamente diferentes

daquelas presentes em águas naturais devido a alterações de condições físico-químicas dos efluentes originários de várias fontes industriais. A presença e a concentração dependem principalmente dos compostos de cromo aplicados no processo industrial, pH, resíduos orgânicos e/ou inorgânicos. Portanto, Cr (VI) será dominante em águas residuais provenientes da indústria metalúrgica, indústria de acabamento metálico (revestimento duro de cromo), indústria refratária, e produção ou aplicação de pigmentos (pigmentos corados de cromato e pigmentos inibidores de corrosão). Cr (III) será encontrado principalmente em águas residuais da indústria de curtume, têxtil (estampagem e tingimento) e galvanização decorativa (KOTAS e STASICKA, 2000).

A presença de vários ligantes orgânicos e inorgânicos, bem como o valor do pH nos efluentes determina a forma do cromo influenciando na sua solubilidade, sorção e reações redox. Por exemplo, embora em águas residuais da indústria de curtume Cr (III) é a forma mais esperada, mas as reações redox ocorrendo na lama podem causar um aumento da concentração da forma hexavalente (KOTAS e STASICKA, 2000).

Principais emissões atmosféricas de Cr são de indústrias produtoras de ligas de cromo; e em menores quantidades provém da combustão do carvão, incineradores municipais, produção de cimento e torres de resfriamento. Emissões atmosféricas contribuem 4 a 6 vezes mais de Cr para os ecossistemas aquáticos do que os resíduos líquidos contribuem.

Em ambientes aquáticos, as principais fontes de cromo são as indústrias de galvanização e acabamento metálico e estações de tratamento de efluentes; fontes relativamente menores são fundições de ferro e aço, fábricas de produtos químicos inorgânicos, curtumes, indústria têxtil. Cromo em fosfatos, usados como fertilizantes, pode ser uma importante fonte de Cr no solo, água e alguns alimentos. Em geral, níveis elevados de Cr em amostras biológicas ou outras amostras tem sido correlacionados com o aumento da atividade industrial e outros de usos do elemento, especialmente usos associados com revestimento e aplicações de fundição, fabricação de produtos químicos e inibidores de corrosão.

A maioria do Cr (VI) encontrado na natureza é resultado de emissões domésticas e industriais. Interação de compostos de óxido de cromo, dicromato, cromato ou com compostos orgânicos pode resultar em redução para a forma trivalente comparativamente menos tóxica.

Tanto em ambientes de água doce ou marinhos, a hidrólise e a precipitação são os processos mais importantes que determinam o destino e os efeitos de cromo, enquanto que a adsorção e bioacumulação

são relativamente menores. Ambos Cr (III) e Cr (VI) podem existir em água com pouca matéria orgânica; Cr (VI) é geralmente a principal espécie na água do mar. Sob condições oxigenadas, a espécie estável dominante é o Cr (VI) dissolvido em sistemas aquáticos (EISLER, 1986).

3.2. A PRESENÇA DE CROMO EM EFLUENTES INDUSTRIAIS

Estudos têm mostrado que as áreas nas proximidades da atividade industrial são marcadas pela contaminação do solo, da água e campos agrícolas. Atenção especial se tem dado sobre a distribuição de íons metálicos tóxicos em efluentes em relação ao seu impacto na qualidade da água, profundidade do aquífero, tipo de solo, e as atividades humanas em torno da área, visto que devido à sua ampla aplicação, os metais estão frequentemente presentes em águas residuais como metais livres ou metais complexos.

Indústrias têxteis consomem grandes quantidades de água (60-400 L kg⁻¹ de tecido) e produtos químicos para tratamento a úmido. Os reagentes químicos utilizados no setor têxtil têm diversas composições químicas desde inorgânicos a orgânicos. As entradas do vasto leque de produtos químicos que quando não são incorporados nos produtos finais (tecidos) se transformam em resíduos e passam a fazer parte da água gerando assim, um efluente de composição variada (MANZOOR *et al.*, 2006).

Sedimentos, sólidos dissolvidos e suspensos são importantes depósitos de íons metálicos tóxicos e corantes. Os metais e contaminantes como corantes tendem a persistir indefinidamente, circulando e eventualmente, acumulando em toda a cadeia alimentar.

Por outro lado, as normas em vigor não proíbem a utilização de metais e corante de complexos metálicos no mercado de fibras têxteis mundial. Isto estaria relacionado à perda de matizes importantes como turquesa, verde brilhante, violeta, tons de azul e azul marinho (SZYNKOWSKA *et al.*, 2009).

Manzoor *et al.* (2006) determinaram a quantidade de metais presentes nos efluentes, solo e água subterrânea perto de três indústrias têxteis localizadas em uma região industrial do Paquistão, para encontrar a distribuição e identificar a origem desses metais. Os metais foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica de chama e os resultados obtidos mostraram níveis elevados de Cr, Pb, Ni, Co, Fe, Ca, Na, K e Zn nestes meios seguindo a seguinte ordem: solo > efluentes > água. Verificaram ainda, que os efluentes têxteis estão contaminando o

solo, onde Cr (5,96 mg kg⁻¹) e Pb (4,46 mg kg⁻¹) foram os metais tóxicos dominantes. Outros metais tóxicos, como o Co, Cd, Zn, Ni, Mn e Fe, também foram encontrados. O estudo demonstrou que vários metais em concentrações elevadas emergiram dos efluentes têxteis industriais, levando à contaminação do solo e das águas subterrâneas na sua proximidade.

A indústria de curtumes é reconhecida como uma séria ameaça ambiental em todo o mundo. Isto se deve a variedade de produtos químicos utilizados no processo de curtimento, juntamente com grandes quantidades de águas que são despejados como efluentes, contendo um grande volume de resíduos líquidos e sólidos, e quantidades significativas de cromo e outros íons metálicos em nível de traço, matéria orgânica, cal e sulfeto. Para um curtume médio, estima-se que 40 mil t de produtos químicos básicos e 15 mil t de cromo como sulfato de cromo sejam anualmente usados (TARIQ *et al.*, 2005).

A galvanização é de grande importância industrial na fabricação e produção de produtos químicos, aparelhos elétricos, peças automotivas e muitas outras aplicações. A qualidade dos produtos galvanizados depende, em parte, da composição dos íons metálicos em banho de galvanização, especialmente, Co (II), Ni (II), Cu (II), Fe (II) e Cr (III) (NI *et al.*, 2002). Devido o despejo de uma grande quantidade de metais contaminantes nas águas residuais, a indústria de galvanização torna-se uma das mais perigosas entre as indústrias químicas. Os efluentes inorgânicos destas indústrias contêm vários metais tóxicos tais como Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, e Zn (PEREIRA *et al.*, 2010).

Na Tabela 1 estão sumarizadas as principais fontes de poluição de metais no meio ambiente.

Tabela 1. Principais fontes de poluição de metais no meio ambiente (FREITAS, 2007).

Metal	Indústria
Cobre	Revestimento metálico, produção e formulação de tintas
Cádmio	Fundição e refinação de metais Produção de tintas, galvanização
Chumbo	Revestimento metálico, produção de baterias e munições, produção de pigmentos e formulação de tintas
Cromo	Revestimento metálico, fábrica de curtumes, galvanização
Zinco	Revestimento e processamento metálico, galvanização. Extração de minério.

O licenciamento ambiental de uma indústria existente ou a se instalar, deve considerar os padrões de lançamento e as reais necessidades do corpo receptor, para resguardar as suas características de uso exigidas. Isto quer dizer que, embora a indústria possa oferecer padrões de emissão dentro das especificações previstas, é preciso restringi-las ou adequá-las em favor da qualidade do corpo receptor. A Tabela 2 apresenta as exigências da Legislação Federal (Resolução CONAMA) nº 397 de abril de 2008 com relação aos padrões de lançamento de efluentes.

Tabela 2. Teor máximo de metais permitido para o lançamento de efluentes de acordo com a Resolução Conama, 2008.

Parâmetros inorgânicos	Valor máximo (mg L⁻¹)
Arsênio total	0,5
Bário total	5,0
Boro total	5,0
Cádmio total	0,2
Chumbo total	0,5
Cobre dissolvido	1,0
Cromo (VI)	0,1
Cromo (III)	1,0

3.3. MÉTODOS DE TRATAMENTO CONVENCIONAIS DE REMOÇÃO DE METAIS

Poluição por íons metálicos perigosos em águas residuais vem sendo um dos problemas mais importantes em todo o mundo. Uma gama de tecnologias tais como precipitação química, coagulação e filtração, floculação, troca iônica, membranas e adsorção têm sido desenvolvidas para a remoção de íons metálicos em águas residuais. Embora todas essas técnicas de tratamento possam ser empregadas para a remoção de íons metálicos, elas apresentam suas inerentes vantagens e limitações.

E a seleção do mais adequado tratamento depende da concentração inicial do metal, os componentes da água residual, do capital de investimento e custo operacional, flexibilidade da planta e impacto ambiental (KURNIAWAN *et al.*, 2006).

3.3.1. Precipitação química

A remoção de metais em soluções aquosas tem sido tradicionalmente realizada por precipitação química devido à simplicidade de processo e de baixo custo capital. Em processos de precipitação, produtos químicos reagem com íons de íons metálicos para formar precipitados insolúveis. Os precipitados podem ser separados da água por sedimentação ou filtração. E a água tratada é então apropriadamente descartada ou reutilizada. Os processos convencionais de precipitação química incluem precipitação com hidróxido e sulfeto.

Contudo, a precipitação química é usualmente adaptada para tratar águas residuais contendo altas concentrações de íons metálicos e é ineficaz quando a concentração é baixa. E ainda, pode produzir grandes quantidades de lodo a ser tratado com grandes dificuldades (FU e WANG, 2011).

3.3.2. Troca iônica

Processos de troca iônica têm sido amplamente utilizados para a remoção de metais de efluentes devido a muitas vantagens, tais como, alta capacidade de tratamento, alta eficiência de remoção e rápida cinética. Resina de troca iônica seja natural ou sintética tem capacidade específica de trocar seus cátions pelos metais presentes nas águas residuais.

Contudo, resinas de troca iônica devem ser regeneradas por reagentes químicos quando estão saturadas e a regeneração causa séria poluição secundária. Seu custo é bastante expressivo, especialmente quando utilizado para uma grande quantidade de efluentes contendo metais em baixas concentrações, então não podem ser utilizadas em larga escala (FU e WANG, 2011; KURNIAWAN *et al.*, 2006).

3.3.3. Filtração com membranas

Tecnologias de filtração com diferentes tipos de membranas demonstram ser promissoras na remoção de íons metálicos devido a sua eficiência, facilidade de operação e economia de espaço. Os processos com membranas utilizados para remover metais em águas residuais são ultrafiltração, nanofiltração, osmose e eletrodialise. As desvantagens dessa técnica incluem o alto custo, incrustações da membrana e baixo fluxo de permeado limitando assim, seu uso para a remoção de íons metálicos (FU e WANG, 2011).

3.3.4. Coagulação e floculação

Coagulação e floculação seguida de sedimentação e filtração também são empregadas para remover íons metálicos em águas residuais. Coagulação é a desestabilização de colóides, neutralizando as forças que os mantêm separados. Muitos coagulantes são amplamente utilizados nos processos convencionais de tratamento de águas residuais, como alumínio, sulfato ferroso e cloreto férrico, resultando na remoção efetiva de partículas e impurezas de águas residuais por neutralização da carga de partículas e pelo enredamento das impurezas do precipitado amorfo formado pelo hidróxido do metal. Este método envolve consumo de reagentes químicos e um aumento na geração do volume de lodo (FU e WANG, 2011).

Métodos convencionais para remoção de cromo (VI)

Os tratamentos químicos existentes para reduzir a concentração de Cr (VI) geralmente envolvem a redução aquosa de Cr (VI) a Cr (III) usando vários reagentes químicos com subsequente ajuste do pH da solução para a precipitação de Cr (III). Contudo estes métodos são considerados indesejáveis devido ao uso de reagentes caros e tóxicos, baixa eficiência de remoção para baixas concentrações e produção de grande quantidade de resíduos químicos (PARK *et al.*, 2004). Águas residuais contendo concentrações relativamente baixas de Cr (VI) são usualmente tratadas com resinas de troca iônica na qual oferece a vantagem de recuperação do ácido crômico, entretanto, se torna uma técnica cara devido ao alto custo das resinas (KRATOCHVIL *et al.*, 1998). A adsorção aparece como uma técnica eficiente e econômica e, portanto, promissora para a remoção de Cr (VI) de águas residuais (AI *et al.*, 2008).

3.3.5. Adsorção

Adsorção vem sendo reconhecida como um efetivo e econômico método para o tratamento de íons metálicos em águas residuais. O processo de adsorção oferece flexibilidade de operação e em muitos casos produz um efluente tratado de alta qualidade. Em adição, porque a adsorção é algumas vezes reversível, os adsorventes podem ser regenerados por processo de dessorção adequado. Este tratamento também é eficiente para a remoção de metais em baixas concentrações. Adsorventes de carvão ativado são os mais comuns e amplamente

utilizados para a remoção de metais contaminantes. Sua eficiência deriva principalmente de grandes volumes de microporos e mesoporos e resulta de uma grande área superficial. Devido ao alto custo do carvão ativado tem limitado seu uso em adsorção (FU e WANG, 2011; KURNIAWAN *et al.*, 2006).

3.3.6. Bioissorção

Recentemente, o uso de métodos biológicos tem obtido especial atenção devido à redução de custos em comparação com os tratamentos convencionais utilizados para a remoção de metais em efluentes industriais. Dentro desses métodos a bioissorção mostrou-se ter um bom potencial na remoção de metais substituindo os métodos convencionais (WANG e CHEN, 2009). Bioissorção de íons metálicos em solução aquosa é relativamente um processo novo e tem sido relatada como um processo muito promissor para a remoção de íons metálicos em baixas concentrações na solução.

Bioissorção é um termo que descreve a remoção de metais de uma solução aquosa pela ligação passiva a biomassa morta que inclui a ligação de íons metálicos em ligantes extracelulares, bem como intracelular. Isto implica que o mecanismo de remoção não é metabolicamente controlado. Em contraste, o termo bioacumulação descreve um processo ativo pelo qual a remoção de metais requer a atividade metabólica de um organismo vivo. No entanto, o termo bioissorção tem sido utilizado extensivamente para descrever o acúmulo de metais em biomassa viva também (DAVIS *et al.*, 2003; MEHTA e GAUR, 2005).

As principais vantagens inerentes a essa técnica incluem a sua alta eficiência na remoção de íons metálicos e o uso de bioissorventes de baixo custo.

Remoção de cromo hexavalente Cr (VI) por diversos bioissorventes tem sido amplamente estudadas (BOSINCO *et al.*, 1996; SHARMA e FORSTER, 1993). O pH ideal para a remoção de Cr (VI) por essas biomassas foi relatado estar no intervalo de pH 1,5-2,5. Além disso, os estudos revelaram que, enquanto certa quantidade Cr (VI) foi adsorvida pela biomassa, quantidades consideráveis de Cr (VI) foram reduzidas a Cr (III).

Park *et al.* (2008) estudaram as espécies de cromo ligadas ao biomaterial durante a bioissorção de Cr (VI) usando a biomassa protonada *Ecklonia*. Verificaram através da análise de espectroscopia fotoelétrica de Raios-X que o estado de oxidação do cromo ligado à

biomassa era a espécie trivalente quando o Cr (VI) foi completamente reduzido pelo contato com a biomassa *Ecklonia*, em pH 3. As condições empregadas foram 200 mg L⁻¹ de concentração inicial de Cr (VI) e 5 g L⁻¹ de biomassa protonada.

Módenes *et al.* (2010) estudaram a redução do cromo hexavalente durante o processo de remoção envolvendo três tipos de materiais: uma resina catiônica, um carbono ativado e raízes em pó de duas plantas aquáticas (*macrophytes*). Experimentos em batelada foram conduzidos com aproximadamente 0,5 mg L⁻¹ dos adsorventes, 70 mg L⁻¹ de solução de Cr (VI) em pH 3,0 inicial. Fluorescência de Raios-X de Alta Resolução foi a técnica empregada para verificar o estado de oxidação do cromo nos diferentes tipos de materiais. Os resultados obtidos pelos espectros da biomassa das raízes da planta aquática e do carbono ativado após o contato com solução de Cr (VI) evidenciaram que nenhuma amostra apresentou o estado de oxidação hexavalente, mas somente uma boa semelhança com o espectro do Cr (III). Já com a resina de troca catiônica não foi obtida nenhuma evidência de cromo no espectro, sugerindo que o Cr (VI) não foi removido no processo. Sendo assim, concluíram que independente do tipo de material utilizado (biomassa morta ou carbono ativado) para a remoção de íons cromo o processo de adsorção pode estar associado com a redução do Cr (VI).

3.3.6.1. Mecanismos de bioadsorção

O processo de bioadsorção envolve uma fase sólida (adsorvente ou biossorvente; material biológico) e uma fase líquida (solvente, normalmente água) contendo espécies dissolvidas a serem adsorvidas (adsorbato, íons metálicos). Esse processo segue, basicamente, três etapas, (i) transporte do adsorbato da solução para a superfície externa do adsorvente, (ii) a passagem através do filme líquido junto à superfície sólida, e (iii) as interações com os grupos funcionais da superfície do sólido levando a quimissorção (fortes interações adsorbato-adsorvente equivalente à formação de ligações covalentes) ou adsorção fraca (fracas interações adsorbato-adsorvente muito semelhante às forças de van der Waals), neste caso, dessorção pode ser o resultado final (SEN GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011). Devido à alta afinidade do adsorvente pelas espécies adsorbatos, esta é atraída e removida por diferentes mecanismos. O processo continua até que o equilíbrio seja estabelecido entre a quantidade de espécies adsorbatos ligadas ao sólido e as que permanecem em solução. O grau de afinidade do adsorvente pelo

adsorbato determina sua distribuição entre as fases líquida e sólida (DAS *et al.*, 2008).

O mecanismo de bioadsorção de íons metálicos não é um processo simples. A condição da biomassa (viva ou morta), tipos de biomaterial, propriedades químicas do metal em solução, condições do meio, tais como pH, influenciam no processo de bioadsorção. Os íons metálicos são adsorvidos na superfície das células por interação entre metais e grupos funcionais presentes na superfície. E como há diferenças na composição da parede celular ao longo dos diferentes grupos de microrganismos, algas, bactérias, cianobactérias e fungos, isto causa diferenças significantes no tipo e quantidade de íons metálicos ligados a eles. Há vários grupos químicos presentes na biomassa que atraem e sequestram os metais, são eles o acetoamido, amino, amido, sulfidríla, sulfato e carboxilas (DAS *et al.*, 2008).

O sequestro de metais durante a bioadsorção segue um mecanismo complexo que inclui principalmente interações iônicas e formação de complexos entre os cátions metálicos e ligantes contidos na estrutura da parede celular, nomeadamente adsorção física (eletrostática), troca iônica, complexação, quelação e precipitação inorgânica. Sendo que estes mecanismos também podem ocorrer simultaneamente.

3.3.6.1.1. Adsorção física e troca iônica

A adsorção física consiste na ligação dos íons metálicos aos sítios ativos livres da superfície da parede celular do bioadsorvente, através de forças físicas: forças de van der Waals ou interações eletrostáticas.

Interação eletrostática tem demonstrado ser responsável pela bioadsorção de cádmio por alga marinha (HOLAN *et al.*, 1993).

No caso dos sítios ativos se encontrarem inicialmente ocupados por outros cátions (de menor afinidade) e estes for substituídos pelos íons metálicos presentes em solução, então se usa o termo troca iônica. A força motriz para a troca iônica é essencialmente a atração do adsorbato (metal) pelos grupos ativos presentes no bioadsorvente. Na troca iônica, os metais podem se ligar eletrostaticamente ou por complexação (VILAR, 2006).

Troca iônica é um importante conceito em bioadsorção porque explica muitas das observações feitas durante os experimentos de adsorção com metais. Além disso, ela é uma extensão natural da premissa que o alginato desempenha papel importante na bioadsorção por algas marrons, uma vez que tem sido relatado que a troca iônica ocorre entre metais quando ligados ao alginato. Alginatos presentes nas algas

marinhas usualmente ocorrem como sais naturais de K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , e/ou Mg^{2+} e assim estes íons metálicos podem trocar com outros íons tais como Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , resultando na bioissorção de metais (DAVIS *et al.*, 2003; VEGLIO e BEOLCHINI, 1997).

Kuyucak e Volesky (1989) relataram que bioissorção de cobalto pela alga *Ascophyllum nodosum* é predominantemente um processo de troca iônica. Verificaram uma maior liberação dos íons (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+) da alga quando reagiram com uma solução aquosa de cobalto. Eles sugeriram que os grupos carboxila dos alginatos presentes na parede celular desempenham um papel importante na ligação de cobalto.

3.3.6.1.2. Complexação

A remoção de metais da solução pode ocorrer também através da formação de complexo na superfície celular após interação entre o metal e os grupos ativos através de ligações covalentes dativas (o par de elétrons da ligação é doado por uma das espécies e compartilhado pelas duas). Quando um ligante se liga ao metal através de dois ou mais átomos coordenantes, o complexo é denominado por quelato (VILAR, 2006).

Bioissorção de tório e urânio por *Rhizopus arrhizus* tem um mecanismo baseado não somente na adsorção física, mas também na formação de complexos: metais coordenam com o nitrogênio da quitina presente na parede celular. A bioissorção do cobre por *C. vulgaris* e *Z. ramigera* ocorre através de ambas as ligações de adsorção e coordenação entre os metais e grupos amino e carboxílicos dos polissacarídeos presentes na parede celular. Complexação foi encontrada ser o único mecanismo responsável pela acumulação de cálcio, magnésio, cádmio, zinco, cobre e mercúrio por *Pseudomonas syringae* (VEGLIO e BEOLCHINI, 1997).

A natureza da complexação e como ocorre dentro das algas marrons foi abordada através de uma revisão que reportou as observações entre ligações de metais e alginato. Haug (1965) em seu estudo de ligação de íons metálicos com o ácido algínico extraído da *Laminaria digitata* reportou que a quantidade de prótons liberados na solução diminui na ordem $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+}$. Ele explicou estes resultados em termos de capacidade relativa da ligação do metal ao competir com prótons pelos sítios orgânicos de ligação. A sequência de afinidade pelo íon metálico ligar-se ao alginato extraído da *L. digitata* segue a tendência semelhante $Cu^{2+} > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Co^{2+}$.

Sheng *et al.* (2004), investigou o mecanismo de biossorção dos metais Pb, Cu, Cd, Zn e Ni pelas algas *Sargassum* sp., *Padina* sp. e *Gracillaria* sp. Em suas análises de XPS e FTIR com as duas primeiras algas verificaram características de quelação na coordenação dos íons com grupos carboxilatos.

Fourest e Volesky (1995) usaram espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para analisar o cádmio ligado em alginato e na biomassa *Sargassum*. A análise instrumental demonstrou que o mecanismo de ligação do cádmio incluiu a formação de um complexo quelato (bidentado) com os grupos carboxílicos do alginato.

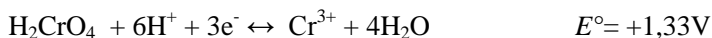
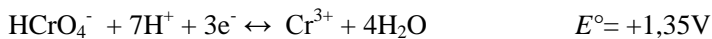
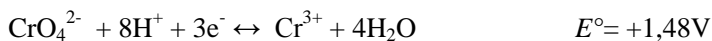
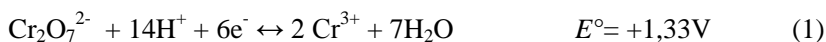
3.3.6.1.3. Precipitação

A precipitação pode ser consequência de interações químicas entre o metal e a superfície celular. E consiste na deposição do metal (ou sal do metal) na superfície da biomassa, não envolvendo necessariamente uma ligação entre a biomassa e a camada depositada. Ocorre quando se atinge o limite de solubilidade do adsorbato e pode resultar de condições locais no interior do adsorvente e não necessariamente das condições da solução. Essas condições podem ser criadas por desvios locais de fatores físicos, como o pH, ou pela presença de produtos metabólicos da própria biomassa, que formam agregados insolúveis (sais, complexos) como, por exemplo, carbonatos, sulfatos, óxidos, oxalatos. Este processo não é limitado a uma monocamada (ou saturação dos sítios ativos), mas pode originar a acumulação em várias camadas (VILAR, 2006).

Mecanismo de biossorção de Cr (VI)

Recentemente, muitos estudos têm sido realizados para elucidar o mecanismo de adsorção do Cr (VI) em solução aquosa. Dois mecanismos de biossorção foram propostos por Park *et al.* (2005). O mecanismo I se refere à redução direta, em que o Cr (VI) é diretamente reduzido em solução pelo contato com grupos doadores de elétrons presentes no biomaterial. E o Cr (III) reduzido permanece na fase aquosa ou pode estar ligado à biomassa. O mecanismo da redução indireta (mecanismo II) consiste de três passos: sendo o primeiro da ligação entre espécies aniônicas de Cr (VI) e grupos presentes na biomassa carregados positivamente (grupos amino e carboxílicos) seguido da redução por grupos doadores de elétrons adjacentes, e por

fim a liberação do Cr (III) reduzido para a fase aquosa devido à repulsão eletrostática entre os grupos carregados positivamente e o Cr (III), ou a complexação do Cr (III) com grupos adjacentes. Em condições fortemente ácidas e após tratamento ácido a superfície do biossorvente está mais positiva, pois está protonada em maior extensão e pode acelerar a reação redox de ambos os mecanismos, visto que os prótons fazem parte destas reações. O segundo, devido à forte atração entre os íons complexos de Cr (VI) carregados negativamente e a superfície da biomassa carregada positivamente. E o primeiro devido à possibilidade do Cr (VI) de ser reduzido a Cr (III) por grupos doadores de elétrons do biomaterial (obtidos da oxidação de compostos orgânicos da biomassa) (KRATOCHVIL et al., 1998) e também devido ao alto valor do potencial redox ($> +1,3$ V na condição padrão) do Cr (VI) (KOTAS e STASICKA, 2000). As reações de redução das espécies de Cr (VI) seguem abaixo:



Como pode ser verificado nas equações a redução é favorecida com a diminuição do pH. O Cr (III) pode ser adsorvido nos adsorventes;

Entretanto, se há poucos grupos doadores de elétrons no biomaterial ou prótons na fase aquosa, o cromo pode permanecer no estado hexavalente. Assim, os mecanismos I e II dependem das condições do sistema de biossorção (pH da solução, temperatura, sítios presentes na biomassa, e concentrações de Cr (VI) e da biomassa) (KOTAS e STASICKA, 2000).

3.3.6.2. Fatores que afetam a biossorção

A eficiência do processo de biossorção de metais por algas pode ser significativamente afetada pelas condições operacionais tais como pH, temperatura, concentração inicial do metal, concentração de biomassa, velocidade de agitação e ainda presença de outros íons em solução.

3.3.6.2.1. pH da solução

O pH é um dos fatores mais importantes na bio sorção de íons metálicos. O pH da solução influencia fortemente não só a superfície da biomassa disponível para a bio sorção dos metais, mas também a química dos metais em solução: hidrólises, complexação por ligantes orgânicos/inorgânicos, reações de óxido-redução, precipitação e especiação do metal (WANG e CHEN, 2006). Dado que a maioria dos grupos responsáveis pela bio sorção são os carboxílicos, hidroxilas, sulfato e amina, é de esperar que a disponibilidade dos seus centros ativos seja dependente do pH. Desta forma, o pH ótimo para a remoção de metais está relacionado com o pKa desses grupos funcionais (FREITAS, 2007).

A capacidade de bio sorção de cátions metálicos aumenta com o aumento do pH do sistema de sorção, mas não é uma relação linear. Por outro lado, altos valores de pH podem causar precipitação dos complexos do metal, e por isso devem ser evitados durante os experimentos.

3.3.6.2.2. Temperatura

A temperatura também pode influenciar na bio sorção de íons metálicos, mas nesse processo está limitada a uma faixa de temperatura. O aumento da temperatura pode causar a ruptura de ligações, e assim formar outros centros ativos, provocando um aumento da afinidade dos centros ativos para o metal, ou ainda aumentando a taxa de difusão de íons metálicos da solução para a superfície do bio sorvente (MEHTA e GAUR, 2005). Entretanto, vários trabalhos reportados na literatura apresentam resultados contraditórios entre si.

Cossich *et al.* (2002) verificaram que, dentro da faixa testada (20-40 °C), o efeito da temperatura na capacidade bio sorção de Cr (III) pela biomassa *Sargassum* foi brando. Em pH 3,0 um aumento da temperatura de 30 °C a 40 °C, produziu um aumento na capacidade de bio sorção, do qual não foi observado quando a temperatura aumentou de 20 °C a 30 °C. Em pH 4,0 e altas concentrações de equilíbrio, a capacidade de bio sorção aumentou significativamente com a temperatura, o que não foi o caso para baixas concentrações de equilíbrio.

Bio sorção de Pb²⁺ pelo resíduo de alga e *Gelidium* foi estudada em diferentes temperaturas por Vilar *et al.* (2005). Eles observaram que a temperatura não teve influencia na capacidade máxima de bio sorção

para ambos os bioissorventes na faixa de temperatura testada de 10-35 °C, embora pareça ter um leve aumento para o resíduo de alga.

O processo de bioissorção usualmente não é operado em alta temperatura devido a um aumento do custo operacional. Reações de adsorção são normalmente exotérmicas, então a capacidade de adsorção aumenta com a diminuição da temperatura (WANG e CHEN, 2006).

3.3.6.2.3. Concentração inicial do metal em solução

A superfície da alga contém uma grande variedade de grupos funcionais com afinidades diferentes pelas espécies iônicas. Grupos com baixas e altas afinidades são envolvidos na bioissorção a altas e baixas concentrações, respectivamente (MEHTA e GAUR, 2005). A taxa de adsorção do íon metálico deverá aumentar com o aumento da concentração inicial do metal se a quantidade de biomassa for mantida constante (WANG e CHEN, 2006).

3.3.6.2.4. Concentração da biomassa

Um aumento da concentração da biomassa do sistema de bioissorção pode resultar em aumento dos sítios de interação da bioissorção. Por outro lado, a capacidade de bioissorção, pode diminuir com o aumento da concentração de biomassa. As explicações prováveis para este fato incluem uma concentração de soluto insuficiente, alterações nas interações eletrostáticas, interferências entre os centros ativos e uma mistura do sistema menos eficiente (MEHTA e GAUR, 2001). Quando a concentração da biomassa é baixa, os íons metálicos em solução podem não ser adsorvidos na superfície da biomassa (WANG e CHEN, 2006).

Considerações gerais

Veglio (1997) analisando de forma global os resultados encontrados na literatura verificou a influência das condições de operação no equilíbrio do processo de bioissorção, como segue:

- (i) a temperatura não mostra influência no desempenho do processo de bioissorção numa faixa de 20 a 35 °C;
- (ii) o pH parece ser o fator mais importante no processo de bioissorção: ele afeta a química dos metais na solução, a atividade dos grupos funcionais da biomassa, e a competição dos íons metálicos;

- (iii) concentração de biomassa em solução parece influenciar a adsorção específica: para baixos valores de concentração de biomassa há um aumento na adsorção específica;
- (iv) biossorção é em alguns casos seletiva. Biossorção é principalmente aplicada para tratar resíduos aquosos que contenham íons metálicos e a remoção de um metal pode ser influenciada pela presença de outros metais.

3.3.6.3. Efeito do pré-tratamento da biomassa

Em muitos casos é comum realizar um pré- tratamento da biomassa de forma a melhorar o desempenho da biossorção. Como o processo de biossorção envolve principalmente a superfície celular, a modificação na parede celular pode alterar muito a ligação de íons metálicos. Os pré-tratamentos tanto podem modificar as características ou grupos da superfície pela remoção ou mascarando os grupos ou como expor mais os sítios ativos aos íons metálicos.

Vários métodos podem ser empregados para modificar a parede celular a fim de aumentar a capacidade de ligação do metal à biomassa e para elucidar o mecanismo da biossorção. Os tratamentos físicos incluem aquecimento ou ebulição, congelamento ou descongelamento, secagem e liofilização. Os vários tratamentos químicos usados para modificação da biomassa incluem lavagem da biomassa com detergentes, reticulação com solventes orgânicos, tratamentos ácidos ou básicos (WANG e CHEN, 2009).

Assim, a afinidade dos metais pelas algas pode ser manipulada recorrendo a diferentes agentes:

- cloreto de cálcio, que promove uma reação de *cross-linking* com as cadeias poliméricas de alginato;
- formaldeído e glutaraldeído, que favorecem o *cross-linking* entre os grupos funcionais adjacentes, principalmente os grupos hidróxido;
- hidróxido de sódio, que diminui a protonação, permitindo a ligação do sódio aos grupos funcionais; desta forma, promove um aumento da atração eletrostática da biomassa pelos cátions, facilitando a troca iônica;
- ácido clorídrico, que promove a troca dos metais leves com os prótons na superfície da biomassa. Adicionalmente, pode dissolver os polissacarídeos da parede celular externa criando novos grupos funcionais (grupos amina) (FREITAS, 2007).

O efeito do pré-tratamento na capacidade de bioadsorção de íons metálicos pelo fungo *Penicillium lanosa-coeruleum* foi investigado por Ilhan *et al.* (2004a). Eles encontraram que o pré-tratamento com aquecimento, NaOH e detergentes aumentam significativamente a bioadsorção de Pb e Cu, enquanto que glutaraldeído aumenta a bioadsorção de Ni.

Rincón *et.al.* (2005) utilizaram a alga marrom *F. vesiculosus* pré-tratada com os seguintes reagentes HCl, CaCl₂, formaldeído, Na₂CO₃ e NaOH, para a remoção de cobre, cádmio, chumbo e níquel. Cloreto de cálcio foi o único químico que aumentou a capacidade máxima de adsorção da biomassa comparando com a biomassa sem tratamento.

3.3.6.4. Bioadsorventes

Recentemente, alguns bioadsorventes emergiram como opção de materiais de baixo custo, eficientes e sustentáveis. Estes bioadsorventes incluem alguns resíduos industriais e da agricultura, fungos, algas, bactérias e leveduras. Estudos usando bioadsorventes têm mostrado que ambas as biomassas vivas ou mortas tem capacidade de adsorver íons metálicos e oferecer uma alternativa potencial de baixo custo aos adsorventes convencionais. Contudo, células vivas estão sujeitas a efeitos tóxicos dos íons metálicos, resultando na morte da biomassa. E ainda, células vivas frequentemente requerem a adição de nutrientes e por isso aumentam a DQO e DBO nos efluentes. Por estas razões o uso de biomassa não viva ou células mortas tem apresentado vantagens, pois requerem menos manutenção e são mais baratas. Além disso, biomassa morta pode ser facilmente regenerada e reutilizada (DAS *et al.*, 2008).

A capacidade de certos tipos de biomassa concentrar e imobilizar particularmente íons metálicos pode ser mais ou menos seletiva, pois depende do tipo de biomassa, da mistura da solução e do tipo de preparação da biomassa (VOLESKY, 2001).

3.3.6.4.1. Quitosana

A quitina contida em biomateriais tem sido reconhecida como um efetivo bioadsorvente para metais. Quitina pode ser obtida a partir de fungos, insetos, lagosta, camarão, mas as fontes comerciais mais importantes são o exoesqueleto de caranguejos obtidos como resíduos de processamento de frutos do mar (NIU e VOLESKY, 2003).

O fato de a quitina poder ser extraída da biomassa, e mesmo a partir de matérias-primas abundantes e relativamente baratas –

consideradas como refugos da atividade pesqueira voltada para a exploração industrial de frutos do mar - tem sido destacado como um fator importante em favor de sua produção, visando à utilização em larga escala (GAMAGE e SHAHIDI, 2007). A quitina constitui os exoesqueletos dos animais marinhos juntamente com CaCO_3 , proteínas, lipídios e pigmentos. É um polissacarídeo de cadeia linear constituído, quase que exclusivamente, por unidades 2-acetamido-2-desóxi-D-glicopirranose unidas por ligações β (1 \rightarrow 4).

A quitosana é um biopolímero glicosamida acetilado parcialmente que existe na parede celular de alguns fungos, contudo é o principal resultado da desacetilação da quitina. Apresenta características muito úteis como hidrofiliidade, biodegradabilidade, e propriedades antibactericidas. Este biopolímero é conhecido como um adsorvente efetivo para a adsorção de metais de transição devido aos grupos nas cadeias da quitina servirem como sítios de coordenação. Em contraste à quitina, a quitosana tem habilidade adsortiva superior devido a sua alta concentração de grupos amino (WU *et al.*, 2010). Sua capacidade de interagir com variada gama de substâncias, tais como proteínas, lipídeos, pesticidas, corantes, íons metálicos e radioisótopos, qualifica a quitosana para aplicações voltadas tanto para a detecção e análise dessas substâncias como para sua concentração ou recuperação (CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007).

Estão citados na literatura numerosos estudos de remoção de íons metálicos em soluções aquosas, que inclui Cu (II), Zn (II), Ni (II), Cd (II), Pb (II), Hg (II), Cr (VI), com quitosana e seus derivados (LAUS *et al.*, 2010; ZIMMERMANN *et al.*, 2010).

Bassi *et al.* (2000) avaliaram o potencial de adsorção de flocos de quitosana disponíveis comercialmente na remoção simultânea de zinco, cobre, cádmio e chumbo. A adsorção de íons metálicos mostrou-se ser dependente do pH, com um máximo em pH 6 e 7. Os resultados obtidos com os estudos cinéticos e de equilíbrio demonstraram maior capacidade de adsorção de íons cobre por flocos de quitosana. A ordem de adsorção por quitosana decresce de Cu^{+2} a Zn^{+2} como segue: cobre > chumbo > cádmio > zinco.

3.3.6.4.2. Resíduos industriais e agrícolas

Recentemente, numerosas pesquisas têm sido realizadas para o desenvolvimento de adsorventes a partir de resíduos industriais e da agricultura. Um dos principais problemas nos tratamentos de águas residuárias é a geração de lodo (quantidade e disposição final). Embora

o volume dos resíduos possa ser significativamente diminuído com os tratamentos, a disposição final das fases sólidas continua sendo um problema. Kargi e Cikla (2006) utilizaram amostras de resíduos de lodo proveniente da indústria de pinturas para a bioadsorção de Zn (II) de soluções aquosas. O lodo foi pré-tratado com H_2SO_4 , NaOH e H_2O_2 a fim de comparar o melhor tratamento. A capacidade de adsorção foi superior quando H_2O_2 foi utilizado no pré-tratamento encontrando um valor de 80 mg g^{-1} .

Produtos agrícolas e derivados são materiais residuais abundantes, e necessitam de descartes adequados. Quando eliminados pela queima *in situ*, geram CO_2 e outras formas de poluição. Isso cria uma necessidade para a conversão de produtos agrícolas e derivados em produtos de valor agregado. Um possível caminho poderia ser o uso do material como adsorvente para remover íons metálicos tóxicos de soluções aquosas.

3.3.6.4.3. Bactérias

Bactérias foram utilizadas como bioadsorvente devido ao seu pequeno tamanho, sua ubiquidade, sua habilidade em crescer sob condições controladas e sua capacidade de viver em uma ampla faixa de condições ambientais. Numerosos estudos têm identificado bactérias potenciais capazes de acumular metais de ambientes aquáticos tais como *Pseudomonas* sp., *Zoogloea ramigera*, *Streptomyces* sp. e *Bacillus* sp. Entre elas, *Bacillus* sp. tem sido identificada com um alto potencial para a remoção de íons metálicos e tem sido usada na preparação de bioadsorventes comerciais (DAS *et al.*, 2008).

Ilhan *et al.* (2004b) reportaram a remoção de íons Cr, Pb, e Cu de resíduos industriais aquosos por *Staphylococcus saprophyticus*; os valores de pH otimizados para a bioadsorção de Cr, Pb e Cu foram encontrados serem 2,0, 4,5 e 3,5, respectivamente. As propriedades da biomassa e os efeitos de fatores ambientais (pH, concentração de metal, tempo de contato, etc.) na bioadsorção de Cr, Cd e Cu foram explorados por Ozdemir *et al.* (2004).

As dificuldades no reuso da biomassa microbiana, bem como a baixa seletividade impedem sua aplicação sob condições reais (VIJAYARAGHAVAN e YUN, 2008).

3.3.6.4.4. Fungos

Biomateriais como fungos tem provado eficiência e economia para a remoção de metais tóxicos de soluções diluídas por bioabsorção devido às vantagens de ter uma alta percentagem de compostos na parede celular, da qual mostra uma excelente propriedade de ligação com os metais. Além disso, grande quantidade de biomassa de fungos está disponível a partir de indústrias de alimentos e antibióticos (DAS *et al.*, 2008). *Aspergillus niger* (KAPOOR *et al.*, 1999) tem mostrado capacidade na remoção de metais como Pb, Cd e Cu. O papel desempenhado pelos vários grupos funcionais na parede celular do *A. niger* foi investigado. A biomassa foi sujeita a tratamentos químicos para modificar os grupos funcionais, carboxílico, amino e fosfato e o estudo demonstrou seu papel na bioabsorção de metais. Importantes fungos utilizados como bioabsorvente incluem *Aspergillus*, *Rhizopus*, e *Penicillium*.

3.3.6.4.5. Algas marinhas

Algas marinhas, uma biomassa natural renovável e abundante nas zonas litorais do mundo tem atraído especial atenção de muitos pesquisadores. Várias vantagens têm sido atribuídas, tais como ampla disponibilidade, baixo custo, alta capacidade de adsorção de metais (KURNIAWAN *et al.*, 2006).

Algas marinhas ou macroalgas são plantas primitivas sem floração e sem verdadeira raiz, caule e folhas, contém clorofila e realizam fotossíntese. Elas crescem sobre rochas, corais mortos, pedras, seixos, substrato sólido e em outras plantas. Com base no tipo de pigmentos, as estruturas internas e externas, as algas são divididas por cores em verde, marrom, vermelho e azul-esverdeado (KALIAPERUMAL, 1998). A maioria das algas contém clorofila e são, portanto, verdes. As outras, em adição a clorofila, contém outros pigmentos presentes, como carotenóides, que mascaram a cor verde (WANG e CHEN, 2009).

Dos muitos tipos de bioabsorventes recentemente investigados pela habilidade de sequestrar metais, a alga marrom tem provado ter uma alta eficiência na remoção de muitos metais, tais como Cu^{2+} e Cd^{2+} (DAVIS *et al.*, 2000), Pb^{2+} (MARTINS *et al.*, 2006), Cr^{3+} (COSSICH *et al.*, 2002).

A colheita de algas marinhas tem sido realizada para ser empregada em comidas e produtos (ágar, carragena, alginato, que pode

ser empregado como espessante) (VOLESKY, 2001). Em certas regiões as algas marinhas são abundantes e crescem rápido. Em alguns locais elas são uma ameaça à indústria turística, danificando o ambiente primitivo e sujando as praias. O uso de algas em pesquisas pode ser benéfico para as economias locais (COSTA *et al.*, 2010).

O litoral brasileiro apresenta vinte e cinco unidades de conservação que abrigam seis diferentes tipos de ecossistemas. Os ambientes que abrigam as floras mais ricas e diversificadas de algas bênticas são os de costões rochosos e recifes. Em áreas de recifes, como o litoral pernambucano, os gêneros e/ou espécies mais frequentes ou dominantes são bastante variáveis. Podem ser destacados, na região entre marés, *Halimeda* spp, *Dictyopteris* spp, *Cryptonemia crenulata*, *Hypnea musciformis*, *Osmundaria obtusiloba*, *Gracilaria* spp, *Gelidium* spp, *Sargassum* spp, entre muitos outros. Nas regiões permanentemente submersas do infralitoral pode-se destacar *Sargassum* spp, *Halimena* spp, *Caulerpa* spp, *Dictyota* spp, *Cryptonemia* spp, *Gracilaria* spp, *Peyssonnelia* spp e *Lobophora variegata*, dentre outras. Com relação à exploração de espécies para fins comerciais, a atividade de maior porte no país diz respeito à coleta de algas vermelhas dos gêneros *Gracilaria* e *Hypnea* na costa nordeste do país, particularmente no trecho que se estende do Ceará até a Paraíba para produção de kapa-carragenano. Outras algas vermelhas são a *Porphyra* spp, usada como alimento, e a *Pterocladiaella capilacea*, usada para produção de ágar-ágar. Dentre as algas marrons, o *Sargassum* spp e a *Laminaria* spp são pouco exploradas, não havendo registros de impactos significativos nas populações naturais. Em relação às algas verdes, a única eventualmente explorada é a *Ulva lactuca* de larga distribuição e que está associada a ambientes eutrofizados (CALADO *et al.*, 2003).

As algas marrons do gênero *Sargassum* apresentam distribuição bastante ampla, principalmente nas regiões tropicais e subtropicais, com um número estimado de espécies entre 250 e 400. Somente no litoral brasileiro, estima-se que haja cerca de onze espécies. Especialmente considerando que o gênero *Sargassum* é bastante abundante ao longo do litoral de Santa Catarina. (MAFRA *et al.*, 2002)

A grande quantidade de algas "arribadas" nas praias de certas regiões ao longo da costa brasileira pode ser utilizada como adubo. Muitas vezes são incineradas ou enterradas pelas prefeituras locais devido ao mau cheiro que provocam pela deterioração da matéria orgânica, afastando desta forma, os usuários dos ambientes costeiros (CALADO *et al.*, 2003).

Biossorção em algas tem sido principalmente atribuída à parede celular, composta de um esqueleto fibrilar e uma superfície amorfa. Ambas as atrações eletrostáticas e complexação de metais no biomaterial que desempenham papéis na biossorção.

O esqueleto fibrilar da parede celular das algas é principalmente insolúvel e pode ser feito de celulose (algas marrons), xilana e manana (algas verdes e vermelhas), bem como pequenas quantidades de ácido algínico.

No grupo das algas marrons a grande quantidade de superfície amorfa consiste principalmente de ácido algínico e cerca de 5 a 20% polissacarídeos sulfatados, cerca de 40% dos quais são ésteres de sulfato como a fucoidina (Figura 1) (FIGUEIRA *et al.*, 2000). Absorção de cátions trivalentes tem sido atribuída, principalmente, à presença deste polissacarídeo sulfatado (MEHTA e GAUR, 2005).

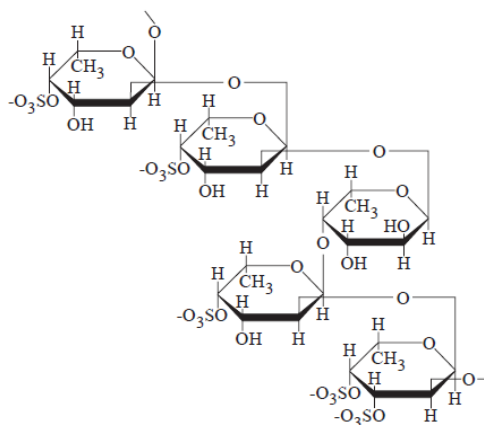


Figura 1. Fucoidina.

Ácido algínico consiste de ácidos β - 1,4 D-manurônico e L-gulurônico. Outros polissacarídeos que estão frequentemente presentes são manitol e laminarina. O manitol é um açúcar polimérico ($C_6H_{14}O_6$) e a laminarina é uma β -1, 3 (1,6) glucan que significa que ela é composta de monômeros de glicose. Existem dois tipos de cadeias laminarina, as cadeias G, que são compostos exclusivamente de glicose e as cadeias de M, que têm um grupo manitol ligado ao carbono 1.

A composição das algas marrons varia de acordo com a espécie, localização, salinidade e época, por isso é comum apresentar os

valores médios ou um intervalo de valores, como está apresentado na Tabela 3 em que dado um perfil representativo bioquímicos das espécies *Laminaria*.

Tabela 3. Composição das espécies *Laminaria* na literatura (REITH *et al.*, 2005).

Componente	%m/m, min	%m/m, máx	%m/m, média
Proteínas	6	19	12
Lipídeos	0,92	4	2
Celulose	3	9	6
Alginatos	17	30	23
Laminarina	14	14	14
Fucoidina	5,5	5,5	5
Manitol	7	18,25	12

Os grupos carboxílicos são geralmente os mais abundantes grupos funcionais ácidos nas algas marrons. O segundo mais abundante grupo funcional ácido nas algas marrons é ácido sulfônico da fucoidina. Grupos ácidos sulfônicos tipicamente desempenham um papel secundário, exceto quando a ligação ocorre em baixo pH. Grupos hidroxílicos também estão presentes em todos os polissacarídeos, mas eles são menos abundantes e somente estão carregados negativamente em $\text{pH} > 10$, desse modo também desempenham papel secundário na ligação com o metal em baixo pH (DAVIS *et al.*, 2003).

Alguns grupos funcionais têm sido encontrados ligados aos íons metálicos, especialmente grupos carboxílicos. Há algumas evidências para confirmar que grupos que contenham O-, N-, S-, ou P-, participem diretamente na ligação de certos metais (WANG e CHEN, 2009). Apenas o ácido algínico e fucoidina possuem grandes quantidades de grupos (carboxila e sulfato) que desprotonados são mais susceptíveis de ser responsáveis pela sorção de metal. Vários polissacarídeos, incluindo celulose, quitina, alginato, etc., existentes em fungos ou na parede celular das algas, tem provado ter um papel muito importante na ligação com o metal. Proteínas também provaram ter ligação com a ligação do metal em certos tipos de biomassa.

O ácido algínico quando combinado com íons Ca, Mg e Fe, forma os chamados alginatos (Figura 2) que também tem sido relacionado como principais grupos envolvidos na acumulação de metal

por algas castanhas e é definido como um sal alcalino ou de amônio do ácido alginico. Na sequência de uma hidrólise ácida branda de ácido alginico, três tipos de segmentos são demonstrados como blocos de construção do polímero. Estes são unidades de ácido D-manurônico e L-gulurônico, e alternando ácido D-manurônico e resíduos de ácido L-gulurônico. Os grupos carboxila de cada segmento de polímero podem desempenhar um papel importante como o local para ligação catiônica (MEHTA e GAUR, 2005).



Figura 2. Monômeros de alginato.

Na Tabela 4 estão sumarizados os principais grupos de ligação em algas marrons citado por Raize *et.al.* (2004).

Tabela 4. Principais grupos de ligação em algas marrons (RAIZE *et al.*, 2004).

Grupos químicos de ligação	Átomo ligante	Biopolímero
Carboxílico	Oxigênio	Ácido alginico
Tiol	Enxofre	Aminoácidos
Sulfato	Enxofre	Polissacarídeos sulfatados (fucoidina)
Amina	Nitrogênio	Aminoácidos, peptidoglicano
Amida	Nitrogênio	Aminoácidos

Embora vários grupos funcionais estejam presentes em algas, sua mera presença não garante participação na bio sorção de metais. Impedimento estérico, mudanças conformacionais ou *cross-linking*, que mudam com as condições (pH, força iônica, cátions concorrentes ou ligantes), pode impedir que alguns grupos funcionais de superfície de se ligar ao metal. Por exemplo, carga de superfície pode ser neutralizada, quer por ligação com cátions ou por *cross-linking* entre os grupos de superfície de carga oposta (MEHTA e GAUR, 2005).

3.3.6.5. Dessorção e reutilização do bioissorvente

A bioissorção por biomassa morta é um equilíbrio dinâmico reversível de adsorção-dessorção. Íons metálicos ligados à superfície da biomassa podem ser eluídos por outros íons, ácidos minerais diluídos (HCl , H_2SO_4 , HNO_3), ácidos orgânicos (cítrico, láctico, acético) e agentes complexantes (EDTA, tiossulfato, etc.) (DAS *et al.*, 2008).

O processo de eluição não reduz significativamente a capacidade de ligação da biomassa e vários ciclos podem ser empregados. Por exemplo, Yang (1999) usou a *Sargassum fluitans* em uma coluna de leito fixo para estudar a bioissorção do urânio. Ele usou uma solução de HCl (0,1 N) para a eluição do urânio adsorvido e recuperou 99,5% do metal. Além disso, a coluna foi mantida continuamente por um mês sobre os quais cinco ciclos foram realizados. A capacidade de bioissorção do substrato diminui cerca de 7% após o primeiro ciclo e foi cerca de 20% menor que a biomassa virgem no quinto ciclo.

Com um alto fator de concentração, deve ser possível reduzir o volume de resíduos que é produzido pela aplicação de um processo de iterativo de sorção-dessorção de tal forma que apenas um pequeno volume de resíduos sólidos é gerado. De acordo com esse cenário, o bioissorvente é regenerado e uma solução do metal altamente concentrada é obtida. Este concentrado pode então ser tratado por qualquer outro método, tal com precipitação, floculação, etc.

A regeneração do bioissorvente pode ser crucialmente importante para manter o baixo custo do processo e a possibilidade de recuperar os metais extraídos da fase líquida. Para este efeito, é desejável dessorver os metais adsorvidos e regenerar o material bioissorvente para outro ciclo de aplicação. O processo de dessorção deve gerar os metais de uma forma concentrada, restaurar o bioissorvente próximo o estado original para eficaz reutilização na adsorção de metais e sem nenhuma alteração física ou danos à biomassa.

Os estudos de adsorção e dessorção também proporcionam informação do mecanismo de bioissorção do metal: como é a ligação do metal dentro do bioissorvente. Este conhecimento é essencial para entender o processo de bioissorção e serve como base para considerações quantitativas sobre a estequiometria, na qual constitui a fundamentação matemática para a modelagem do processo (GAVRILESCU, 2004).

3.3.6.6. Possíveis aplicações da biossorção

A biossorção é particularmente utilizada como uma técnica de refino onde as concentrações de íons metálicos em águas residuais variam de 1 a 100 ppm. Esses níveis podem ser reduzidos à água para beber com os padrões de tecnologia existentes. As principais vantagens do processo de biossorção em relação aos tratamentos tradicionais são a alta qualidade do efluente gerado, seus termos de operação sob uma ampla gama de condições de serviço e sua relação custo-eficiência. E uma importante questão é natureza de baixo custo dos biossorventes tais como as algas marrons.

Biossorção pode ser usada para remover íons metálicos de efluentes ou recuperar metais preciosos a partir de soluções do processamento industrial. O biossorvente totalmente concentrado pode carregar cerca de mil vezes de sua concentração na fase líquida. Esse carregamento pode ser revertido a fim de dessorver os metais e vários estudos têm mostrado eluição da biomassa por soluções ácidas aquosas altamente eficazes.

Essa tecnologia também tem algumas novas aplicações como a recuperação econômica metais como a prata, telúrio, cádmio, etc, a partir de resíduos de cádmio e telúrio em células fotovoltaicas, que se descartados em aterros, podem representar graves riscos ambientais e de saúde. Também pode ser usado para remover metais como mercúrio, arsênico, chumbo etc, agregados em produtos alimentícios causados devido à acumulação de metais em plantas (ALLURI *et al.*, 2007).

3.3.6.7. Adsorção em coluna de leito fixo

Os processos de adsorção em leito fixo são usados industrialmente com diferentes objetivos:

- i) purificação de efluentes;
- ii) recuperação de solutos e
- iii) separação de componentes de uma mistura.

Um processo de adsorção em leito fixo envolve normalmente um ciclo constituído por etapas de saturação ou carga, dessorção ou regeneração e lavagem. Um processo de adsorção em leito fixo pode ser visualizado como propagação de ondas de concentração de uma espécie química *i* numa coluna empacotada com partículas de adsorvente. A

adsorção é uma operação unitária que pertence à classe dos Processos de Percolação. Nestes processos, uma fase fluida atravessa um leito de um suporte (fibras, partículas, membranas) permutando massa/calor com o suporte ou a fase nele suportada; são exemplos de processos de percolação, além da adsorção, a permuta iônica, cromatografia, secagem ou lixiviação.

Um aspecto interessante da operação de adsorção é a capacidade de concentrar produtos o que é relevante em aplicações biotecnológicas onde há uma relação entre o preço de um produto e a concentração desse produto na solução de onde vai ser extraído. Os fatores que governam o funcionamento de uma coluna de adsorção podem ser classificados em: fatores de equilíbrio e fatores cinéticos (dispersão axial/radial, transferência de massa no filme, transferência de massa intraparticular, transferência de calor (McCABE *et al.*, 2000).

3.4. INTRODUÇÃO À TEORIA DE ADSORÇÃO

3.4.1. Equilíbrio de adsorção

Testes preliminares de sistema de adsorção sólido-líquido são baseados em dois tipos de investigação: (a) testes de equilíbrio de adsorção em batelada e (b) estudos de adsorção de fluxo contínuo dinâmico. O equilíbrio do processo de biossorção é frequentemente descrito pelo ajuste dos pontos experimentais com modelos, usualmente usados para representação de isothermas de equilíbrio de adsorção. Os modelos de Langmuir e o modelo de Freundlich são os mais amplamente aceitos e utilizados na literatura. Esses modelos podem ser aplicados em pH constante, e usados para modelar o equilíbrio de biossorção na presença de um metal. Esses modelos empíricos não refletem quaisquer mecanismos de captação de adsorbato e dificilmente tem uma interpretação física para biossorção. Os resultados dos modelos empíricos não podem ser extrapolados, e nenhuma conclusão preditiva pode ser desenhada para os sistemas operacionais em diferentes condições. Ambos os simples modelos não incorporam os efeitos de qualquer variável externa, apesar de serem capazes de descrever isothermas de biossorção na maioria dos casos. As conclusões mecanísticas devido ao bom ajuste dos modelos por si só devem ser evitadas (DAS *et al.*, 2008; WANG e CHEN, 2009).

3.4.1.1. Modelo de Langmuir

A isoterma de adsorção de Langmuir tem sido tradicionalmente usada para quantificar e comparar o desempenho de diferentes bioissorventes. No entanto, a fim de avaliar a adequação deste modelo devemos olhar para as suas suposições subjacentes. A isoterma de Langmuir foi desenvolvida originalmente para descrever a adsorção da fase gás-sólida do carvão ativado. Em sua formulação, a ligação à superfície foi principalmente por forças físicas (forças eletrostáticas ou van der Waals) e implícita em sua derivação foi a suposição de que todos os sítios possuem igual afinidade pelo adsorbato. Seu uso foi estendido para descrever empiricamente relações de equilíbrio entre uma fase líquida e uma fase sólida.

Pelo menos uma dessas condições não é implicitamente conhecida em caso de bioissorção, visto que pode ter mais de um tipo de grupo funcional contribuindo para o processo de bioissorção, cada um dos quais tem uma afinidade diferente para um íon metálico adsorvente. Além disso, a estequiometria 1:1 também não é cumprida, uma vez que quando o mecanismo dominante for de troca iônica, normalmente, cerca de dois prótons são liberados mediante a ligação de um íon de metal divalente. Apesar deste fato, a equação de Langmuir é frequentemente utilizada para ajustar os dados experimentais (DAVIS *et al.*, 2003).

O modelo de Langmuir (1918) assume que os centros ativos estão distribuídos uniformemente pela superfície do adsorbato, que apenas uma espécie química é adsorvida por centro ativo e que apresentam a mesma afinidade para a adsorção em monocamada. Considera, também, que a energia de adsorção se mantém constante e há ausência de interações entre as espécies adsorvidas (RUTHVEN, 1984). A expressão geral de Langmuir é expressa pela equação (2):

$$q_e = \frac{q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Em que,

- q_e quantidade máxima de íon adsorvido por unidade de massa do adsorvente, (mg g⁻¹);
- q_L quantidade máxima de íon adsorvido por unidade de massa do adsorvente, (mg g⁻¹);
- K_L constante de equilíbrio de Langmuir, (L mg⁻¹);
- C_e concentração do íon no equilíbrio, (mg L⁻¹).

3.4.1.2. Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich (1906) também tem sido empregada para quantificar sistemas de equilíbrio de biossorção. Como a isoterma de Langmuir, a extensão da adsorção / sorção é determinada em função da concentração de equilíbrio do metal em solução, sem referência ao pH ou outros íons no mesmo sistema aquoso. A isoterma de Freundlich é originalmente de uma natureza empírica, mas foi mais tarde interpretada como sorção às superfícies heterogêneas ou superfícies com sítios de afinidades variadas. Supõe-se que os sítios mais fortes de ligação são ocupados primeiramente e que a força de ligação diminui com o aumento do grau de ocupação sítio (DAVIS *et al.*, 2003).

A expressão da isoterma de Freundlich é definida pela equação 3 (RUTHVEN, 1984) utilizada para os casos em que a energia de adsorção varia em função da área coberta da partícula

$$q_e = K_F (C_e)^{\frac{1}{n_F}} \quad (3)$$

Em que,

K_F constante para o sistema adsorbato-adsorvente ($L^{1/n} \text{ mg}^{-1/n}$);

n_F constante que indica a intensidade de adsorção.

Se $n_F > 1$ isoterma favorável, se $n_F \leq 1$ isoterma desfavorável.

3.4.2. Cinética de adsorção

O estudo da velocidade de adsorção de metais em soluções aquosas através de sólidos porosos é de extrema importância quando se deseja avaliar a eficiência de adsorventes para serem utilizados em tratamento de água e efluentes. As taxas as quais os íons metálicos são transferidos a partir da solução para a superfície do adsorvente e são acumulados há de determinar a cinética de adsorção e, consequentemente, a eficiência do processo de adsorção.

3.4.2.1. Modelo de primeira-ordem

As reações químicas de primeira-ordem são aquelas nas quais a velocidade de reação é proporcional à concentração de um reagente. O modelo cinético de primeira-ordem pode ser utilizado para descrever os

resultados experimentais obtidos no estudo da redução de um metal em solução aquosa. O modelo cinético de primeira-ordem pode ser representado pela seguinte expressão:

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (4)$$

Em que,

- C concentração de íon metálico em solução em cada instante, (mg L⁻¹);
- C_0 concentração inicial do metal, (mg L⁻¹);
- k constante cinética, (min⁻¹);
- t tempo decorrido, (min).

3.4.2.2. Modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren

A equação Lagergren é provavelmente o exemplo mais antigo conhecido a descrever a taxa de adsorção nos sistemas de fase líquida. Esse modelo de pseudo-primeira ordem ou de Lagergren (1898) considera que a velocidade de ocupação dos centros ativos (L) pelo metal (M) em solução aquosa é proporcional ao número de centros disponíveis (HO, 1995). Assume ainda que a superfície seja homogênea e que os centros ativos apresentam a mesma afinidade pelo íon metálico.



$$q_t = q_e \left[1 - \exp(-k_{1,ads} t) \right] \quad (6)$$

Em que,

- q_t capacidade de adsorção num determinado tempo, (mg g⁻¹);
- q_e capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g⁻¹);
- $k_{1,ads}$ é a constante cinética, (min⁻¹).

A velocidade inicial, $h_{1,ads}$ (mg g⁻¹ min⁻¹) pode ser calculada pela equação (7).

$$h_{1,ads} = k_{1,ads} q_e \quad (7)$$

3.4.2.3. Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem baseia-se na capacidade de sorção da fase sólida e assume que o metal se liga a dois centros ativos (HO, 1995). Tal como o modelo de pseudo-primeira ordem, este modelo assume uma superfície homogênea.



$$q_t = \frac{q_e^2 k_{2,ads} t}{1 + k_{2,ads} q_e t} \quad (9)$$

Em que,

$k_{2,ads}$ constante cinética de segunda ordem, ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

A velocidade inicial, $h_{2,ads}$ ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) pode ser calculada pela equação (10):

$$h_{2,ads} = k_{2,ads} q_e^2 \quad (10)$$

3.4.3. Energia de ativação da bioadsorção

As constantes cinéticas de bioadsorção de pseudo-primeira ordem de Lagergren e pseudo-segunda ordem são expressas como função da temperatura de acordo com a relação de Arrhenius:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (11)$$

Em que:

- K_0 fator de frequência independente da temperatura, min^{-1} (para a cinética de pseudo-primeira-ordem); $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (para a cinética de pseudo-segunda ordem);
- E_a energia de ativação da bioadsorção, J mol^{-1} ;
- R constante dos gases perfeitos, $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;
- T temperatura da solução aquosa, K .

Linearizando-se a equação (11) é possível determinar a energia de ativação do processo e o fator de frequência.

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

Quando $\ln K$ é plotado versus $1/T$, uma reta é obtida e coeficiente angular dessa reta ($-E_a/R$) é obtido. A magnitude da energia de ativação pode dar ideia sobre o tipo de sorção. Dois tipos de adsorção podem ocorrer física ou química. Na adsorção física o equilíbrio é rapidamente atingido e facilmente reversível, porque a energia requerida é baixa. A energia de ativação para a adsorção física é usualmente não mais que $4,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$), desde que as forças envolvidas na adsorção física sejam fracas. A adsorção química é específica e envolve forças muito mais fortes que a adsorção física. Então a energia de ativação para a adsorção química é da mesma ordem de magnitude do calor das reações químicas (entre $8,4$ e $83,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) (AKSU, 2002).

3.4.4. Parâmetros termodinâmicos da biossorção

A variação da energia livre de Gibbs do processo de biossorção (ΔG°) pode ser calculada pela equação:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (13)$$

Em que,

ΔG°	energia livre de Gibbs da biossorção, kJ mol^{-1} ;
T	temperatura da solução, K;
K_L	constante de equilíbrio de Langmuir, L mol^{-1} .

Valores negativos de ΔG° indicam que o processo é espontâneo. Quanto mais negativo for o valor ΔG° mais favorável, em termos energéticos, é o processo. A variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) pode ser expressa em termos de variação de entalpia de biossorção (ΔH°), variação de entropia de biossorção (ΔS°) e temperatura (T) pela seguinte relação:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (14)$$

onde,

ΔH°	variação de entalpia da biossorção, kJ mol^{-1} ;
ΔS°	variação de entropia da biossorção, $\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

A variação de entropia pode ser obtida rearranjando a equação (14). Valores positivos refletem a afinidade dos íons metálicos pelo bioissorvente e sugerem algumas alterações estruturais do adsorvente durante a bioissorção dos íons metálicos. Também indicam um aumento da desorganização na interface sólido/líquido durante a bioissorção dos íons metálicos. Por outro lado, valores negativos de ΔS° indicam que não ocorreram alterações significativas na estrutura interna do bioissorvente durante a bioissorção dos íons metálicos.

A variação da constante de equilíbrio, K_L , com a temperatura (T), para uma dada pressão constante (P), pode ser expressa em termos de variação de entalpia de bioissorção (ΔH°), dada pela equação de van't Hoff:

$$\left(\frac{\partial \ln K_L}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (15)$$

Se ΔH° for considerado constante na gama de temperaturas de interesse, a equação (15) pode ser integrada entre T_1 e T_2 (a que correspondem $\ln K_{L1}$ e $\ln K_{L2}$) obtendo-se a seguinte equação:

$$\Delta H^\circ = R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{L2}}{K_{L1}} \quad (16)$$

Valores negativos de ΔH° indicam que há liberação de calor durante o processo de adsorção (processo exotérmico) e valores positivos de ΔH° indicam absorção de calor das vizinhanças (processo endotérmico), a constante de equilíbrio aumenta com a temperatura.

3.5. QUANTIFICAÇÃO DE GRUPOS FUNCIONAIS – TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

Considerando que a superfície da alga é polifuncional, cada sítio de cada grupo funcional reage com prótons com diferentes afinidades.

A distribuição de afinidade define a heterogeneidade química de uma amostra. A fim de descrever a ligação do próton de uma forma matemática sucinta, uma equação capaz de ajustar os dados para uma superfície heterogênea é requerida. Relativamente, várias equações de isotermas são válidas. Além da equação da isoterma de Langmuir outras

isotermas para ligantes heterogêneos podem ser usadas. Três equações analíticas conhecidas para ligantes heterogêneos são a equação de Langmuir-Freundlich (LF), Freundlich generalizada (GF) e Equação de Tóth (MILNE *et al.*, 1995).

O grau total de protonação, $\theta_{T,H}$, pode ser obtido da isoterma de Langmuir-Freundlich. Assumindo uma distribuição quase-Gaussiana a constante de afinidade sugerida por Sips (1948), pode ser descrita pela equação 17:

$$\theta_{T,H} = \frac{(K'_H C_H)^{m_H}}{1 + (K'_H C_H)^{m_H}} \quad (17)$$

em que K'_H é o valor médio da distribuição de afinidades para os íons hidrogênio, na qual determina a posição da distribuição de afinidades no eixo $\log K_{i,H}^{\text{int}}$ ($K_{i,H}^{\text{int}}$ - é a constante de afinidade intrínseca da reação de protonação em cada sítio de ligação i), C_H é a concentração de prótons em solução e m_H está relacionada com a largura da distribuição de Sips, podendo apresentar valores entre 0 e 1, que representam, respectivamente, uma largura infinita e uma largura nula (COSTA *et al.*, 2010). É importante notar que o parâmetro m_H é uma medida da heterogeneidade global, em que se inclui a heterogeneidade química e as repulsões eletrostáticas. A Figura 3 apresenta um exemplo do efeito da variação de m_H sobre a distribuição de Sips. Como se pode verificar, à medida que se aumenta o valor de m_H a heterogeneidade diminui, isto é, os sítios ativos apresentam constantes de afinidade intrínsecas muito próximas, o que nos permite identificá-los como um grupo homogêneo. Em sentido oposto, à medida que se diminui m_H , a distribuição de constante de afinidades intrínsecas é mais alargada, o que caracteriza o biossorvente como um conjunto de grupos heterogêneos (VILAR, 2006).

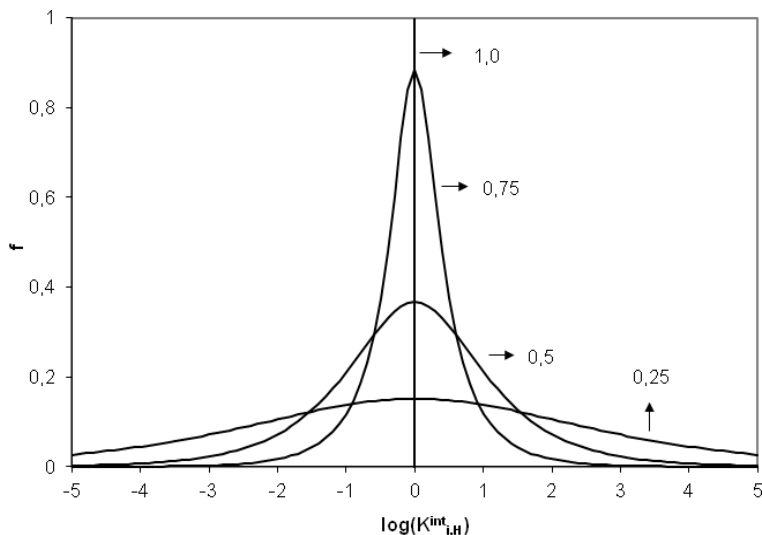


Figura 3. Distribuição de Sips (f) para $m_H = 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$, considerando $\log K'_H = 0$.

O grau de protonação e o potencial eletrostático podem ser determinados experimentalmente por titulação potenciométrica ácido-base. Num sistema heterogêneo as constantes de equilíbrio de protonação dos grupos de superfície são diferentes de grupo para grupo. Nesta situação, o sistema pode ser estudado assumindo uma distribuição contínua das constantes de protonação.

A medida experimental a que se tem acesso é quantidade de grupos desprotonados, Q_H , que por sua vez depende do grau de protonação. Se a distribuição de afinidade exibe mais que um pico, então a carga de uma superfície ácida, Q_H é expressa como a soma ponderada da contribuição de carga de cada sítio ativo:

$$Q_H = \sum_j Q_{\max,j} (1 - (\theta_{T,H})_j) \quad (18)$$

Assumindo a existência de dois tipos de ligantes diferentes, carboxílico ($j=1$) e hidroxílico ($j=2$) obtêm-se a equação do modelo contínuo (COSTA *et al.*, 2010):

$$Q_H = \frac{Q_{\max,1} (K'_{H,1} C_H)^{m_{H,1}}}{1 + (K'_{H,1} C_H)^{m_{H,1}}} + \frac{Q_{\max,2} (K'_{H,2} C_H)^{m_{H,2}}}{1 + (K'_{H,2} C_H)^{m_{H,2}}} \quad (19)$$

em que $Q_{\max,1}$ e $Q_{\max,2}$ são a concentração máxima de grupos carboxílico e hidroxílico, respectivamente.

Para determinar as constantes K_H é necessário calcular a carga da partícula (Q_H , mmol g⁻¹) para cada ponto da curva de titulação de acordo com a equação (VILAR, 2006):

$$Q_H = \frac{C_B - C_A + C_H - C_{OH}}{a} \quad (20)$$

sendo que,

$$C_B = \frac{C_{NaOH} V_{NaOH}}{V_{NaOH} + V_0} \quad (21)$$

em que,

C_{NaOH}	concentração da solução titulante (base), mol L ⁻¹ ;
V_{NaOH}	volume da solução titulante adicionada (base), mL;
V_o	volume inicial de solução de eletrólito (NaCl) na célula, mL;
C_B	concentração de base em solução após cada adição, mol L ⁻¹ ;
C_A	concentração de ácido a adicionar (HNO ₃), mol L ⁻¹ ;
C_H	concentração do hidrogênio em solução (=10 ^{-pH}), mol L ⁻¹ ;
C_{OH}	concentração do hidróxido em solução, dada pela constante de protonação da água (=K _w /10 ^{-pH} , mol L ⁻¹);
a	massa de material por volume total de solução, g L ⁻¹ ;

4. MATERIAL E MÉTODOS

O procedimento experimental foi realizado no laboratório LSRE (*Laboratory of Separation and Reaction Engineering*), localizado na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, em Portugal. A macroalga marinha *Laminaria digitata*, apresentada na Figura 4, foi coletada na costa norte de Portugal, em outubro de 2010.

4.1. PREPARAÇÃO DO BIOSSORVENTE

Após lavagem com água e seca ao sol a biomassa foi cortada em pedaços de aproximadamente 0,5 cm. O aparecimento de géis foi observado em solução quando a biomassa foi colocada em contato com a água, necessitando de uma lavagem ácida previamente aos ensaios de adsorção. O material, na concentração de 10 g L^{-1} , foi então submetido à lavagem ácida com 0,2 M de HNO_3 com dois ciclos de 3 horas ou dois ciclos de 6 horas, que substitui as espécies iônicas naturais por prótons. Para isto, utilizou-se um béquer de vidro de 5 L e um agitador mecânico (VWR VOS 14) com pá de teflon. O material tratado com ácido foi lavado várias vezes com água destilada até pH 3,5 e seco em estufa (Binder, WT) a uma temperatura de 45°C por 24 h (Figura 5). O material tratado com solução ácida é referido neste trabalho como alga protonada.



Figura 4. Alga *Laminaria digitata*.



Figura 5. Alga após lavagem ácida.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

Teor de umidade

O teor de umidade do bioissorvente foi determinado por secagem em estufa a 105 °C por 24 h. As amostras depois de secas foram resfriadas em um dessecador para posterior pesagem em uma balança analítica. Este parâmetro foi determinado pela equação:

$$H = [(m_l - m_s) / m_l] \times 100 \quad (22)$$

Sendo,

- H umidade, (%);
- m_l massa inicial, (g);
- m_s massa após a secagem, (g).

Matéria volátil/cinzas

As amostras foram incineradas em uma mufla (SALFOR) a 550 °C durante 3 horas, conforme o *Standard Methods*, considerando a matéria volátil como a perda de massa e as cinzas como resíduo fixo.

Massa específica Aparente, Real e Porosidade

A massa específica aparente e a porosidade do bioissorvente foram determinadas por porosimetria de mercúrio. A massa específica real foi obtida por picnometria de hélio (ACCUPYC 1330). As medidas de porosimetria do mercúrio (intrusão e extrusão) foram realizadas usando um Quantachrome, Poremaster 60, numa faixa de pressão entre 0,5 e 30000 psia, na qual permite a medida total do volume dos poros com diâmetros entre 360 µm e 60 Å.

Titulação Potenciométrica

A titulação potenciométrica foi realizada usando um sistema de titulação automático (Metrohm, 702 SM Titrino) e um módulo agitador (Metrohm, 728 stirrer). O eletrodo de pH foi calibrado com soluções tampão de pH 1,00, 4,01, 7,00 e 9,00. Para cada titulação 0,25 g de alga protonada foi adicionada a 50 mL de uma solução de 0,1 mol L⁻¹ de NaCl, para o ajuste da força iônica, e, então esta suspensão foi colocada em uma célula de titulação termostática a 25 °C. A titulação foi efetuada com adições de 0,02 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH à célula, até pH 10, enquanto a suspensão foi agitada sob atmosfera de

nitrogênio. Foi considerado o equilíbrio, entre cada uma das adições, quando o *drift* apresentava valor inferior a $0,5 \text{ mV min}^{-1}$. Os dados de volume de base adicionado e de pH foram obtidos em modo contínuo.

Espectrofotometria de infravermelho (FTIR)

As algas foram moídas em almofariz e secas em estufa a 45°C por 24 h. A determinação dos grupos funcionais à superfície do bioissorvente foi efetuada por espectrometria de infravermelho. Foram realizadas análises da alga natural, após tratamento ácido e após a redução de Cr (VI) e adsorção de Cr (III). As amostras foram trituradas num almofariz até obtenção de um pó fino e homogêneo. Foram então, colocadas num suporte e introduzidas na câmara do espectrofotômetro (IRAffinity-1, Shimadzu). Os espectros foram registrados de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.3. REAGENTES

As soluções de cromo foram preparadas a partir dos sais Cr $(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Darmstadt) ou K_2CrO_4 (Fluka). Solução de difenilcarbazida, solução de NaOH e solução de HNO_3 também foram utilizados.

4.4. EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS DE ANÁLISE

As análises de cromo total foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica em chama (GBC Scientific Equipment PTY, modelo 932). As leituras foram realizadas no comprimento de onda de $357,9 \text{ nm}$, com uma intensidade de corrente de 6 A e largura de fenda de $0,2 \text{ nm}$. A chama utilizada foi de óxido nitroso-acetileno e o limite de detecção obtido foi de $0,08 \text{ mg L}^{-1}$. A concentração de cromo (VI) foi medida por espectrofotometria de absorção molecular (espectrofotômetro UNICAM – HELIOS). Seguiu-se o método referido no Standard Methods que se baseia na formação de um complexo rosado de cromo (VI) com 1,5-difenilcarbazida em solução ácida que absorve em 540 nm . O Cr (III) proveniente do processo de redução foi determinado por diferença da medida de cromo total e de Cr (VI). As análises de cromo (III) foram realizadas no espectrômetro de absorção atômica em chama.

4.4.1. Espectrofotometria UV/Vis

A técnica da espectrofotometria é usada para calcular a concentração de cromo nas soluções durante o processo de adsorção. Essa técnica se baseia no fato de muitas moléculas absorverem luz ultravioleta ou visível. A absorbância de uma solução é diretamente proporcional ao comprimento do caminho ótico e a concentração das espécies que absorvem. A equação fundamental da espectrofotometria que mostra essa relação é denominada lei de Beer.

$$A = \varepsilon b c \quad (23)$$

em que,

- ε absortividade molar, $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$;
- b caminho ótico, cm;
- c concentração, mol L^{-1} .

4.4.2. Espectrometria de absorção atômica em chama

A técnica de espectrometria de absorção atômica consiste na medida da absorção da energia luminosa por átomos gasosos no estado fundamental. Na espectrometria de absorção atômica em chama, a amostra injetada é primeiramente nebulizada e chega até uma chama (atomizador), sofrendo outros processos até que as moléculas se dissociem e formem um gás atômico capaz de absorver a radiação emitida pela fonte. Em condições ideais, a quantidade de radiação absorvida está diretamente relacionada com a concentração dos átomos no estado fundamental e assim, considera-se a Lei de Beer (eq. 23).

4.4.3. Análise do Carbono orgânico total (TOC)

O carbono orgânico total pode ser obtido pela subtração do carbono total (CT) ao carbono inorgânico (CI). O CT é obtido por oxidação catalítica, após colocar a amostra na câmara de combustão a 680 °C. A água é vaporizada e o carbono orgânico e inorgânico são convertidos em dióxido de carbono, que é analisado numa célula NDIR (non-dispersive infrared gas analyzer). A concentração de CT é obtida utilizando a reta de calibração preparada com soluções padrão. Para medição do CI colocou-se a amostra num reator contendo uma solução de ácido fosfórico. Todo o carbono inorgânico presente em solução é convertido em dióxido de carbono, sendo este posteriormente analisado pelo NDIR.

4.5. EXPERIMENTOS EM BATELADA

4.5.1. Cinética de redução de cromo (VI)

Os estudos cinéticos de bioadsorção de Cr (VI) foram realizados em reatores de vidro de 1000 mL contendo 800 mL da solução do metal, em banho termostático, na temperatura de 20 °C. Foram utilizadas soluções com concentração inicial de cromo de 10 mg L⁻¹ a fim de verificar a eficiência de remoção para baixas concentrações, visto que os métodos convencionais de tratamento de águas contaminadas não removem completamente o Cr (VI). Os reatores foram agitados com agitação mecânica (agitador VWR VOS 14) operando em 150 rpm e alíquotas de 10 mL foram retiradas através de uma seringa em tempos definidos, sendo registrado o valor do pH. Filtraram-se as soluções em filtros de membrana de acetato de celulose (Sartorius Stedim) e a concentração final do metal foi determinada por espectrofotometria de absorção molecular e espectrometria de absorção atômica em chama. Antes e após a adição da biomassa o pH foi ajustado e mantido no valor requerido com HNO₃ concentrado ou solução de NaOH.

O bioadsorvente foi preparado com diferentes tempos de protonação: 1 ciclo de 3 h, 2 ciclos de 3 h, 2 ciclos de 6 h, 2 ciclos de 12 h e 2 ciclos de 24 h. As condições utilizadas foram de 10 mg L⁻¹ de Cr (VI) e concentração de alga de 1 g L⁻¹.

Para avaliar a influência do Cr (III) em solução na redução do Cr (VI) foram realizadas cinéticas com solução de 93 mg L⁻¹ de Cr (VI) sem Cr (III) e com a presença de 250 mg L⁻¹ de Cr (III). O volume de reação foi de 250 mL, pH 2,5 e concentração de alga de 4 g L⁻¹.

Foram realizadas cinéticas com diferentes concentrações de alga em solução. As concentrações de alga utilizadas foram de 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 6,0 g L⁻¹. As condições utilizadas foram de 10 mg L⁻¹ de solução de Cr (VI) e pH controlado de 2,5.

O efeito da concentração inicial também foi avaliado, mantendo-se constante a concentração de biomassa de 4 g L⁻¹ e partindo-se de concentrações iniciais de Cr (VI) de aproximadamente 10, 50 e 300 mg L⁻¹ e pH controlado de 2,5.

Foram realizadas cinéticas em diferentes valores de pH. Os seguintes valores foram utilizados: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0 e concentração inicial de Cr (VI) de 10 mg L⁻¹. Foram realizadas cinéticas em pH 1,0 e 2,5, com concentração inicial de 278 mg L⁻¹ e 320 mg L⁻¹, respectivamente. A concentração de biomassa utilizada nestes experimentos foi de 4 g L⁻¹.

Cinéticas a diferentes temperaturas foram efetuadas para verificar o efeito na redução do Cr (VI). As temperaturas realizadas foram 10, 20, 30 e 40 °C e nas condições ótimas de pH 2,5; concentração de alga de 4 g L⁻¹.

Para determinar a capacidade de redução do Cr (VI) e de adsorção do Cr total (mg de Cr por g de alga) pela alga *Laminaria*, os experimentos foram conduzidos em pH 1, pH 2,5 sem ajuste e pH 2,5 com ajuste, com concentrações iniciais de Cr (VI) de 275 mg L⁻¹, 311 mg L⁻¹ e 311 mg L⁻¹, respectivamente e uma concentração de bioissorvente de 2 g L⁻¹. Estas soluções foram mantidas sob agitação constante de 150 rpm em agitador orbital (VWR Advanced Digital Shaker), Figura 6, durante 14 dias.



Figura 6. Agitador orbital (VWR Advanced Digital Shaker).

4.5.2. Cinética de bioissorção de cromo (III)

Os estudos cinéticos de bioissorção foram realizados em reatores de vidro de 1000 mL contendo 800 mL da solução do metal com concentração inicial de 100 mg L⁻¹ para Cr (III), em banho termostático, na temperatura de 25 °C. A concentração de bioissorvente utilizada foi de 2 g L⁻¹ para alga tratada com solução ácida com 2 ciclos de 3 h. Os

reatores foram agitados com agitação mecânica (agitador VWR VOS 14) operando em 150 rpm e alíquotas de 5 mL foram retiradas através de uma seringa em tempos definidos, sendo registrado o valor do pH. O pH da solução otimizado para a adsorção de Cr (III) foi 4. Filtraram-se as soluções em filtros de membrana de acetato de celulose (Sartorius Stedim) e a concentração final do metal foi determinada por espectrometria de absorção atômica em chama. Antes e após a adição da biomassa o pH foi ajustado e mantido no valor requerido com HNO₃ concentrado ou solução de NaOH.

Foram realizadas cinéticas nos valores de pH de 2,5 e 4,0 e cinéticas a diferentes temperaturas (25 e 40 °C) em pH 4,0.

4.5.3. Equilíbrio de bioadsorção de cromo (III)

O equilíbrio de bioadsorção do Cr (III) pela alga marinha *Laminaria digitata* sob a forma de biomassa protonada foi estudado em pH de 1 a 4 em temperatura constante de 25 °C. Isotermas de adsorção foram realizadas em duplicata com concentração inicial do metal de 5 a 250 mg L⁻¹ em pH 2,5 e 4,0 e temperatura de 25 °C. Isotermas também foram realizadas em pH 4,0 nas temperaturas de 25 e 40 °C. Uma quantidade de 100 mg de biomassa foi pesada e adicionada a 50 mL de solução do metal em um frasco Erlenmeyer de 100 mL e agitadas a 150 rpm em agitador orbital (VWR Advanced Digital Shaker). O pH foi ajustado como requerido através da adição de HNO₃ concentrado ou solução de NaOH.

Após o sistema atingir o estado de equilíbrio as amostras foram submetidas à análise da concentração de cromo. Filtraram-se as soluções em filtros de membrana de acetato de celulose (Sartorius Stedim) e a concentração final do metal foi determinada por espectrometria de absorção atômica em chama.

Calcularam-se as capacidades de bioadsorção, q (mg g⁻¹), usando os valores da concentração final e inicial do metal em solução, levando em consideração a massa de bioadsorvente utilizada no ensaio:

$$q = v(C_0 - C) / m \quad (24)$$

em que,

- v volume da solução, (L);
- m massa do bioadsorvente, (g);
- C_0 concentração inicial do metal, (mg L⁻¹);
- C concentração final do metal, (mg L⁻¹).

4.5.4. Equilíbrio de bio sorção de Cr (III) resultante da redução do Cr (VI)

As soluções de Cr (III) foram preparadas por diluição da solução estoque de Cr (III) (100 mg L^{-1}), obtida após o estudo da cinética de redução de Cr (VI) com concentração inicial de 300 mg L^{-1} , em temperatura ambiente e pH de 1,0. Foram utilizadas concentrações iniciais de Cr (III) de 5, 20, 40, 60, 80 e 100 mg L^{-1} com concentração de alga de 1 g L^{-1} . O pH foi ajustado inicialmente para 4, utilizando soluções de NaOH e HNO_3 . As amostras foram retiradas do agitador ao fim de 48 horas, tempo em que o equilíbrio é atingido.

4.6. CINÉTICA DE REDUÇÃO DE CR (VI) EM REGIME CONTÍNUO

No estudo da remoção de cromo (VI) em regime contínuo foi utilizada uma coluna de leito fixo, com concentração inicial de Cr (VI) de 10 mg L^{-1} e um pH de 2,5 e diferentes vazões de alimentação, 10 mL min^{-1} , 5 mL min^{-1} , $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ e de 1 mL min^{-1} .

Utilizou-se uma coluna de vidro de 15 cm de altura e 2,5 cm de diâmetro interno para o estudo da bio sorção dos íons metálicos em regime contínuo (Figura 7). Foram introduzidas na coluna, com altura de 7 cm, 14,1 g de algas hidratadas. O escoamento é descendente sendo a solução alimentada à coluna por intermédio de uma bomba peristáltica (KNAUER). No topo da coluna encontra-se uma válvula de 3 vias que permite recircular o ar para fora dos tubos antes do início da experiência. Na base da coluna encontra-se outra válvula de 3 vias que permite recolher o líquido para amostragem ou redirecioná-lo para um sistema de monitorização contínua de pH.

Para acelerar o processo de saturação da coluna, passou-se a alimentá-la com uma concentração inicial de Cr (VI) de 320 mg L^{-1} , com uma vazão de alimentação de 1 mL min^{-1} .

As amostras foram recolhidas a intervalos de tempo pré-definidos e armazenadas em copos de plástico de 20 mL, devidamente identificados, para serem analisadas as concentrações de cromo (VI) e cromo total.



Figura 7. Instalação experimental para realização dos ensaios em coluna de leito fixo, (esq.); Enchimento da coluna com alga *Laminaria digitata*, (dir.).

4.7. PARÂMETROS DE ESTIMAÇÃO

Os dados dos estudos cinéticos e de equilíbrio, obtidos experimentalmente, foram ajustados ao modelo matemático utilizando um método de regressão não-linear (Biosoft Fig. P para Windows). Os parâmetros do modelo foram obtidos pela minimização da soma do desvio padrão dos quadrados entre os valores experimentais e preditos. O melhor ajuste foi verificado através do cálculo de desvio padrão relativo (σ_i) e o coeficiente de regressão linear (R^2). Os desempenhos dos dois modelos foram comparados usando o teste-F (MONTGOMERY, 2001).

F_{cal} é definido como $F_{\text{cal}} = \frac{S_R^2(A)}{S_R^2(B)}$, em que $S_R^2(A)$ e $S_R^2(B)$ são,

respectivamente, as variâncias dos modelos A e B. Sendo que a variância de uma variável aleatória é uma medida da sua dispersão estatística, indicando quão longe, em geral, os seus valores se encontram do valor esperado. F_α e α são, respectivamente, os valores críticos tabelados e o nível de confiança. Em geral, a variância residual que se espera produzir o melhor ajuste é colocada no denominador (modelo B). Se $F_{\text{cal}} > F_\alpha$, o modelo correspondente ao denominador é estatisticamente melhor que o outro, de acordo com o nível de significância escolhido ($1 - \alpha = 0,95$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE

Teor de sólidos voláteis, cinzas e cromo

O teor de sólidos voláteis, cinzas e de cromo presentes na alga natural e protonada estão apresentados na Tabela 5. A alga natural apresentou 90,1% de sólidos voláteis e um teor de cinzas (material inorgânico obtido após calcinação) de 9,9%. Após o procedimento de lavagem ácida a alga apresentou o teor de sólidos voláteis de 99,5%. Este valor demonstra que a lavagem ácida remove a maior parte do material inorgânico presente na alga natural. Esses materiais foram também analisados quanto ao teor de cromo presente. Foram encontrados valores de $2,8 \pm 0,2 \mu\text{g g}^{-1}$ e $4,0 \pm 0,3 \mu\text{g g}^{-1}$ de cromo para a alga natural e protonada, respectivamente. Este pequeno aumento pode indicar alguma contaminação durante o processo de protonação. As amostras não apresentaram carbono inorgânico (IC), portanto o carbono total é devido ao carbono orgânico.

Tabela 5. Valores obtidos na determinação do teor de sólidos voláteis, cinzas e cromo da alga *L. natural* e protonada.

Amostra	Voláteis (%)	Cinzas (%)	TC= TOC (mgg ⁻¹)	Cr (μgg ⁻¹)
<i>L. natural</i>	90,1	9,9	$354,6 \pm 7,2$	$2,8 \pm 0,2$
<i>L. protonada</i>	99,5	0,5	$410 \pm 0,01$	$4,0 \pm 0,3$

Análise de porosimetria de mercúrio e picnometria de hélio

Os valores obtidos para a massa específica real e aparente, porosidade e porosimetria de mercúrio (V_{Hg}) estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Propriedades físicas da alga *L. protonada*.

Alga	V_{Hg} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Massa específica real (g cm^{-3})	Massa específica aparente (g cm^{-3})	Porosidade (%)
<i>L. protonada</i>	0,0221	1,53	1,48	3,57

A massa específica aparente é próxima da massa específica real, sugerindo que a amostra é compressível, ou colapsa a altas pressões, resultando num valor baixo de porosidade.

Titulação Potenciométrica

A partir dos dados obtidos da titulação potenciométrica é possível uma determinação qualitativa e semi-quantitativa dos grupos presentes na superfície da alga. Para ajustar aos dados experimentais foi utilizado um modelo que considera uma distribuição contínua dos grupos (Equação 18). Neste estudo, foram considerados dois tipos de ligantes, os grupos carboxílicos e os grupos hidroxílicos.

Na Figura 8 são apresentadas as curvas de ajuste do modelo de distribuição contínua aos dados da titulação potenciométrica para a alga protonada com 2 ciclos de 3 h, protonada com 2 ciclos de 6 h e alga oxidada após a reação de redução do Cr (VI).

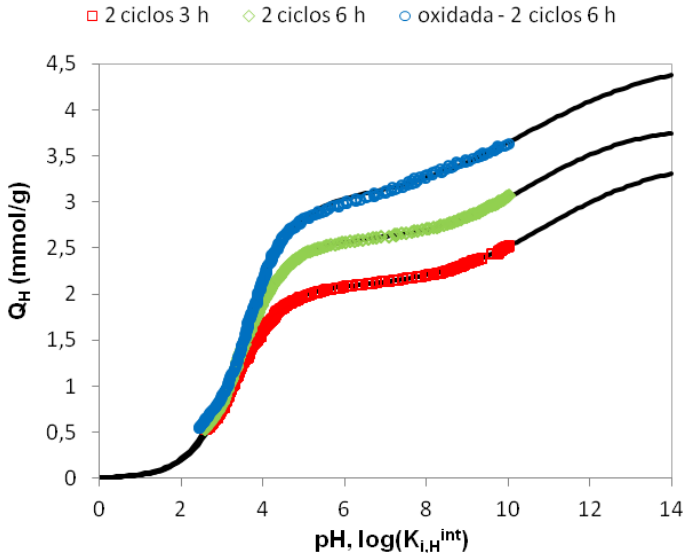


Figura 8. Dados experimentais e curvas do modelo contínuo (—) obtidas para a titulação potenciométrica da alga *Laminaria*. Força iônica: 0,1 mol L⁻¹.

As constantes de protonação (pK_H), a concentração máxima de grupos carboxílico (Q_{máx,1}) e hidroxílico (Q_{máx,2}) e a medida de heterogeneidade global dos centros ativos à espécie (m_H), estão representadas na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros do modelo de distribuição contínua e constantes de protonação para a alga *Laminaria*. (Força iônica: 0,1 M).

Alga	$Q_{max,1}$ (mmol g ⁻¹)	$Q_{max,2}$ (mmol g ⁻¹)	$pK'_{1,H}$	$pK'_{2,H}$	$m_{H,1}$	$m_{H,2}$	R^2	S_R^2 (mmol g ⁻¹) ²
2 ciclos 6 h	2,56±0,01	1,3±0,7	3,40±0,01	10,6±0,9	0,77±0,01	0,34±0,04	0,999	2,7×10 ⁻⁴
Oxidada	2,97±0,09	1,6±0,9	3,49±0,01	10 ± 3	0,75±0,02	0,3 ± 0,1	0,997	2,4×10 ⁻³
2 ciclos 3 h	2,06±0,01	1,4±0,7	3,28±0,01	11 ± 1	0,77±0,01	0,31±0,05	0,999	2,7×10 ⁻⁴

Pode-se verificar que há mais grupos carboxílicos (2,06-2,97 mmol g⁻¹) que grupos hidroxílicos (1,3-1,6 mmol g⁻¹) na alga *Laminaria* e que após a redução do Cr (VI) os grupos carboxílicos estão mais disponíveis.

Os valores de ($pK'_{i,H}$) determinados situam-se no início da zona (pH 3,0 a 5) em que os grupos carboxílicos geram uma carga negativa na superfície das algas, permitindo interações eletrostáticas com os metais (MURPHY *et al.*, 2007). Os grupos hidroxílicos, presentes nos polissacarídeos, apresentam valores de $pK_H > 10$ (COSTA *et al.*, 2010), o que está de acordo com os valores obtidos neste trabalho.

O parâmetro mH da Tabela 7 é uma medida da heterogeneidade de cada tipo de grupo funcional da superfície. Os valores de mH podem variar entre 0 (elevada heterogeneidade) até 1 para partículas com sítios ativos homogêneos. A partir dos valores de mH obtidos para as amostras conclui-se que a alga *Laminaria* apresenta os grupos carboxílicos mais homogêneos que os grupos hidroxílicos.

A Figura 9 mostra as curvas do modelo contínuo obtida para a titulação potenciométrica e a função distribuição $F = \sum_i f_i(\log K_{i,H}^{int}) Q_{\max,i}$ versus $\log K_{i,H}^{int}$ onde $f_i(\log K_{i,H}^{int})$ representa a função de distribuição de Sips para os grupos carboxílicos e hidroxílicos com carga total $Q_{\max,1}$ e $Q_{\max,2}$, respectivamente.

A distribuição mostra as diferentes afinidades dos sítios ativos pelo o próton, evidenciando dois picos relativos aos grupos carboxílicos e hidroxílico. Pode-se verificar ainda, que após a lavagem ácida com 2 ciclos de 6 h os grupos carboxílicos estão em maior concentração, comparativamente a lavagem com 2 ciclos de 3. Estes sítios se encontram mais disponíveis quando utilizado maior tempo de lavagem e também após a oxidação da alga. Enquanto que os grupos hidroxílicos não sofreram alterações com diferentes tipos de protonação ou após a redução com Cr (VI).

A largura das curvas está diretamente relacionada com a heterogeneidade de cada grupo. A curva dos grupos hidroxílicos apresenta-se mais larga do que a curva dos grupos carboxílicos, o que significa que os primeiros são mais heterogêneos. Não houve mudança significativa na largura do pico a diferentes lavagens ou após a oxidação da alga.

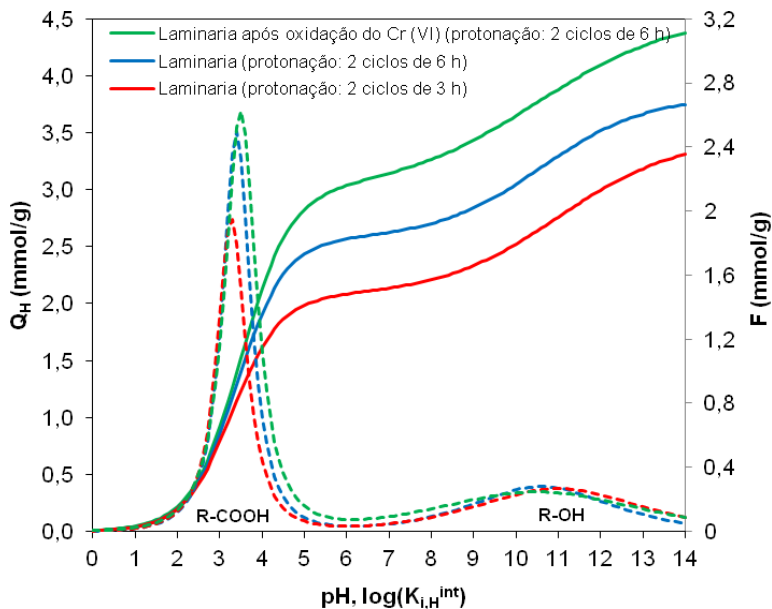


Figura 9. Curvas do modelo contínuo obtidas para a titulação potenciométrica e função afinidade de distribuição para íons hidrogênio, $F = \sum_i f_i(\log K_{i,H}^{int}) Q_{\max,i}$. (—) Modelo contínuo; (---) Distribuição de Sips.

Análise de infravermelho (FTIR)

Numerosos grupos químicos têm sido propostos por serem responsáveis pela biossorção de metais por algas (hidroxila, carbonila, sulfidril, sulfonato, etc); sua importância para a absorção do metal depende de fatores como a quantidade de sítios, a sua acessibilidade, química do estado ou afinidade entre sítio e o metal (WASE e FORSTER, 1997).

Para a confirmação da presença destes grupos foram realizadas análises de FTIR (Fourier Transform Infrared) para identificar os principais grupos funcionais presentes na superfície da alga. Na Figura 10 estão demonstrados os espectros obtidos para o biossorvente natural e protonado, a fim de compará-los, verificando os efeitos obtidos nos grupos químicos após protonação. A Figura 10 (a) representa todo o espectro, enquanto que a 10 (b) a faixa de $1800 - 800 \text{ cm}^{-1}$ ampliada.

Como mostra a figura uma série de picos de absorção é exibida indicando a natureza complexa da biomassa analisada. A Tabela 8 mostra as frequências dos principais picos de absorção obtidos para a alga natural e o correspondente grupo funcional presente.

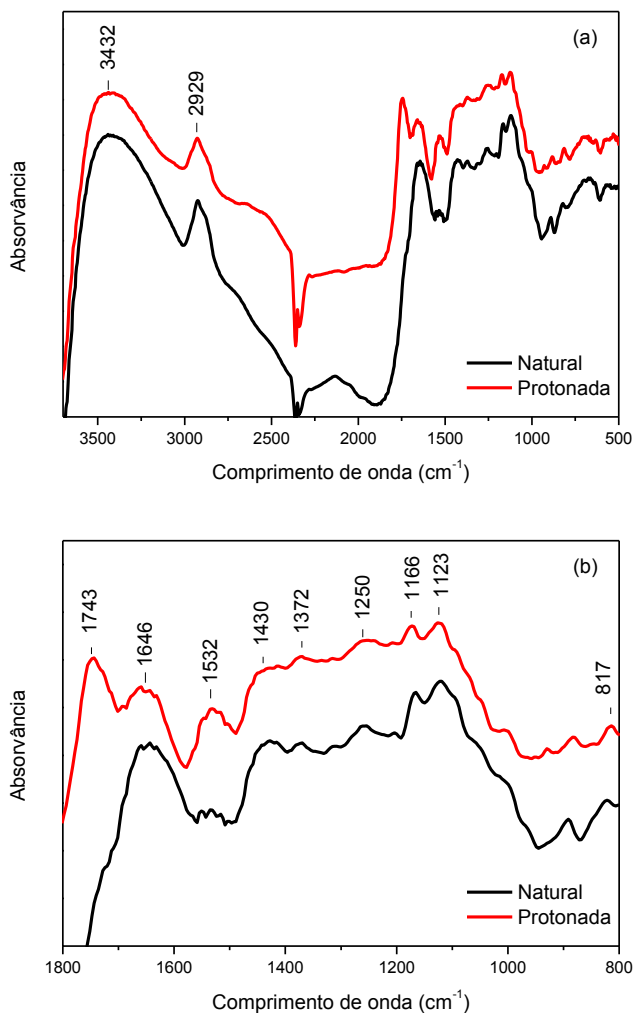


Figura 10. (a) FTIR do biossorvente natural e após protonação; **(b)** Escala ampliada na faixa de 1800 – 800 cm^{-1} .

A região de 3400 cm^{-1} representa os picos relacionados ao estiramento O-H e N-H (SHENG *et al.*, 2004). Estes grupos estão associados à celulose e as proteínas da parede celular do bioissorvente. O pico em 2929 cm^{-1} representa o estiramento do grupo C-H presentes nas cadeias alifáticas da celulose. O espectro do material protonado exibe um pico de absorvância em 1740 cm^{-1} correspondente a banda de estiramento da ligação dupla livre da carbonila do grupo funcional carboxílico (estiramento C=O do COOH) (FOUREST e VOLESKY, 1995). O espectro do material natural não exibe este pico, podendo estar ocupado por algum cátion presente na superfície. Este pico pode estar relacionado com o grupo funcional ácido como o ácido algínico. Em 1646 cm^{-1} a banda corresponde ao C=O de quelatos. Em 1532 cm^{-1} pode estar relacionado com os grupos N-H presente nas amidas. Os picos por volta de 1360 cm^{-1} e 1160 cm^{-1} correspondem aos estiramentos do grupo -SO_3 assimétricos e simétricos, respectivamente. Este grupo está principalmente presente nos ácidos sulfônicos de polissacarídeos, tal como o fucoidina (COSTA *et al.*, 2010). O grupo fosfato mostra algumas características de picos de absorção por volta de 1150 cm^{-1} , referente ao estiramento P=O. O pico 817 cm^{-1} pode corresponder aos grupos S=O (YUN *et al.*, 2001).

Tabela 8. Principais grupos funcionais presentes na alga *Laminaria* natural e os correspondentes picos de absorção no infravermelho.

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
3400	-OH, -NH ^(a)
2930	C-H (cadeias alifáticas) ^(a)
1646	C=O (quelato) ^(b)
1532	amida II ^(a)
1430	C=O simétrico ^(b)
1372	-SO_3 (assimétrico) ^(c)
1250	C-O do COOH ^(b)
1166	-SO_3 simétrico ^(c) , -P=O ^(d)
1123	C-O (éter) ^(a)
817	S=O ^(c)

Referências: ^(a)(SHENG *et al.*, 2004); ^(b)(FOUREST e VOLESKY, 1995); ^(c)(MURPHY *et al.*, 2007); ^(d)(YUN *et al.*, 2001).

5.2. REMOÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE EM BATELADA

Para analisar o comportamento do Cr (VI) na presença da biomassa *Laminaria digitata*, a variação da concentração de Cr com o tempo foi investigada em pH 2,5 (Figura 11). A concentração de Cr (VI) diminui com o tempo, sendo que ele é completamente removido da fase aquosa em 48 h. Entretanto, Cr (III), na qual não estava inicialmente presente, aparece na fase aquosa e sua concentração aumenta até que todo Cr (VI) seja removido. Entretanto, esse aumento não é proporcional ao desaparecimento do Cr (VI), visto que parte do cromo fica aderido à superfície do biossorvente. Após a completa remoção de Cr (VI) aproximadamente 85% do cromo total estava ligado à biomassa.

A reação redox entre os íons Cr (VI) e os grupos de elétrons doadores presentes no biomaterial pode ser rápida e espontânea, como Cr (VI) liga-se aos grupos carregados positivamente devido atração eletrostática, ele é então rapidamente reduzido a sua forma trivalente. Verificando assim que dois processos ocorrem simultaneamente de adsorção do Cr (VI) na superfície do biossorvente, sua redução a Cr (III), e novamente sua adsorção.

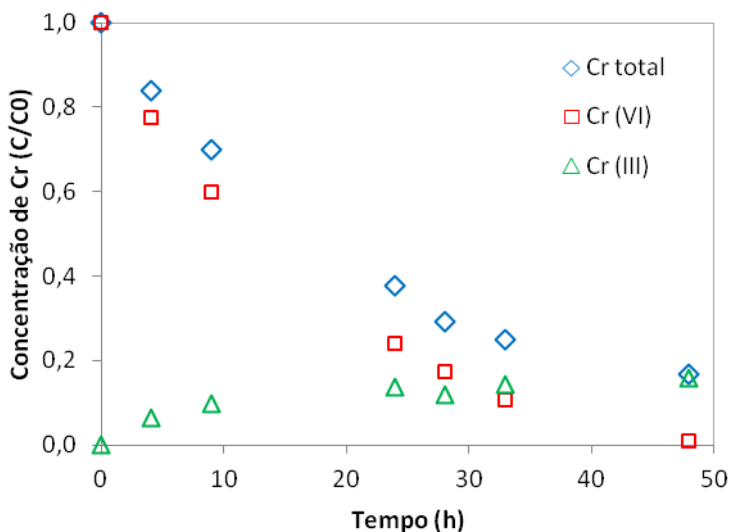


Figura 11. Remoção de Cr (VI) pela biomassa protonada *Laminaria digitata*. Condições: Concentração inicial de Cr (VI) de 10 mg L⁻¹; 4 g L⁻¹ de biomassa; pH 2,5.

Para avaliar a influência do Cr (III) em solução na cinética de redução de Cr (VI) foram realizadas cinéticas com solução de 93 mg L^{-1} de Cr (VI) sem Cr (III) e com 250 mg L^{-1} de Cr (III). O volume de reação utilizado foi de 250 mL, pH 2,5 e concentração de bioissorvente de 4 g L^{-1} . Os resultados são apresentados na Figura 12.

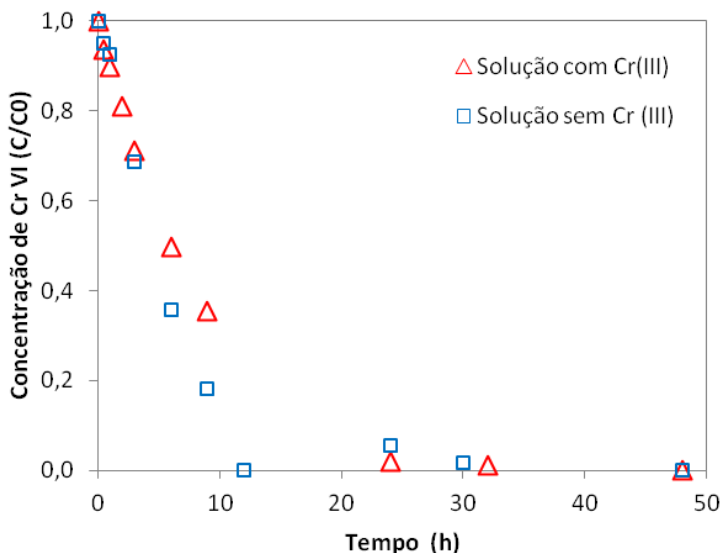


Figura 12. Efeito do Cr (III) em solução na cinética de redução do Cr (VI); Condições: pH 2,5 , concentração de Cr (VI) de 93 mg L^{-1} com 250 mg L^{-1} de Cr (III) e sem Cr (III) e 4 g L^{-1} de alga.

Pela Figura 12 pode-se observar que a velocidade de reação de remoção do Cr (VI) é pouco influenciada pela concentração de Cr (III) em solução. Park *et al.* (2004) demonstraram a irreversibilidade da reação de Cr (III) ao estudar o efeito da concentração de Cr (III) (0, 50 e 100 mg L^{-1}) na reação de remoção de Cr (VI) em pH 1.

5.2.1. Preparação do bioissorvente

Após o pré-tratamento de trituração da alga, esta foi lavada novamente com água destilada e notou-se o aparecimento de géis em solução, formando um aglomerado com pedaços de alga. Sendo assim optou-se por utilizar uma lavagem ácida previamente aos ensaios de

adsorção. O tempo de protonação foi variado a fim de verificar diferenças na taxa ou percentagem de remoção. A Figura 13 mostra a cinética de remoção do Cr (VI) utilizando as algas preparadas em diferentes tempos de protonação. Os parâmetros utilizados para as análises foram pH controlado de 2,5, temperatura de 20 °C, 10 mg L⁻¹ de Cr (VI) e concentração de alga de 1 g L⁻¹. Geralmente o tratamento ácido é utilizado para limpar a parede celular e substituir a mistura natural de espécies iônicas. Esse tratamento ocasionou perda da biomassa.

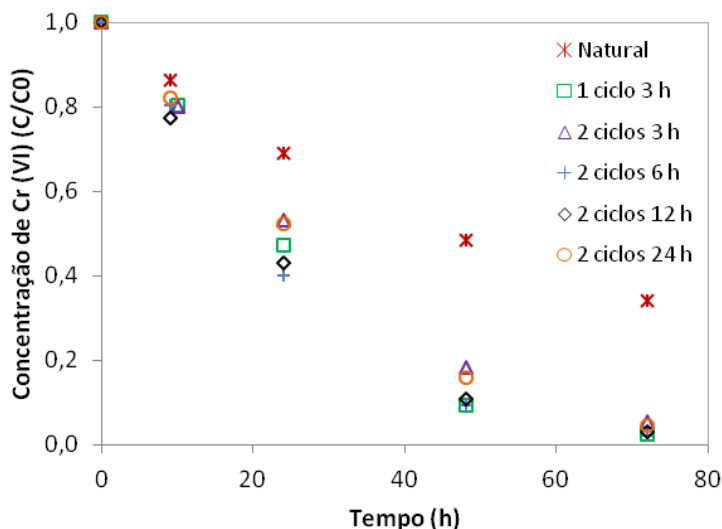


Figura 13. Influência dos diferentes tempos de protonação da alga na remoção de Cr (VI). Condições: pH 2,5, temperatura 20 °C, 10 mg L⁻¹ de Cr (VI) e concentração de alga de 1 g L⁻¹.

Pela Figura 13 pode-se verificar que a alga utilizada sem tratamento prévio apresentou uma menor capacidade para a redução de Cr (VI) para o tempo de 72 h, sendo verificado também o aparecimento de géis na solução com o passar do tempo. Para as demais formas de protonação não houve diferença significativa em termos de capacidade de remoção de Cr (VI), mas apenas em termos da taxa de remoção. O tratamento ácido pode expor mais sítios de ligação, com a protonação de grupos funcionais (p. ex. grupos amino e carboxílico) obtendo uma

carga global positiva capaz de adsorver íons metálicos aniônicos (PARK *et al.*, 2005).

A maior taxa obtida para a remoção de Cr (VI) foi de 2 ciclos de 6 h e 2 ciclos de 12 h. Portanto, optou-se por trabalhar com a alga tratada com solução ácida com 2 ciclos de 6 h.

A biomassa protonada foi utilizada para investigar os efeitos da variação da concentração de biomassa, pH, concentração inicial de Cr (VI) e efeito da temperatura na remoção de Cr (VI).

5.2.2. Efeito da concentração de biomassa

As Figuras 14 (a) e (b) mostram a dependência da concentração de Cr (VI) e de Cr total no tempo, respectivamente, em várias concentrações de biomassa num intervalo de 0,5 a 6,0 g L⁻¹, para uma concentração inicial de Cr (VI) de 10 mg L⁻¹, pH controlado de 2,5 e temperatura de 20 °C. Como pode ser verificada, a cinética de remoção é afetada pela variação da biomassa. A taxa de remoção de Cr (VI) e de Cr total aumenta conforme aumenta a dosagem de biossorvente. Com relação à capacidade de adsorção do Cr total foi encontrado ser a mesma, independente da concentração. Uma remoção em torno de 85% foi obtida ao final de 168 h. As análises subsequentes foram realizadas utilizando concentração de biomassa de 4 g L⁻¹, devido a uma melhor razão sólido- líquido obtida.

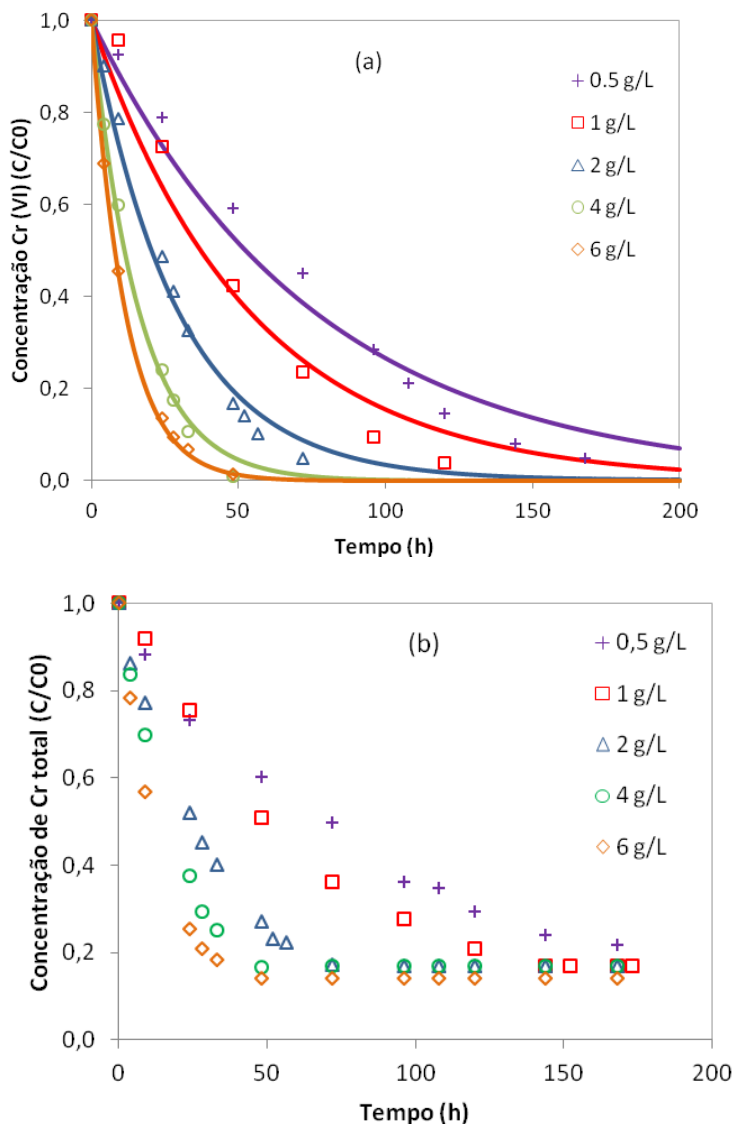


Figura 14. (a) Remoção de Cr (VI) com diferentes concentrações de biomassa. Ajuste ao modelo cinético de primeira ordem (—); (b) Remoção de Cr total com diferentes concentrações de biomassa. Condições: 10 mg L^{-1} de Cr (VI), pH controlado de 2,5, temperatura de 20°C .

Os dados da remoção de Cr (VI) foram ajustados segundo a reação de primeira ordem e os parâmetros do modelo cinético estão apresentados na Tabela 9. À medida que aumenta a concentração de biomassa aumenta a velocidade da reação, de forma linear. Bons coeficientes de correlação foram encontrados ($R^2 > 0,984$), bem como baixos valores de variância foram obtidos. Os ajustes foram realizados com o programa Fig. P.

Tabela 9. Parâmetros do modelo cinético de primeira ordem (valores \pm desvio padrão) em pH 2,5 e temperatura de 20 °C.

Concentração de biomassa (g L ⁻¹)	C_i (mg L ⁻¹)	k (h ⁻¹)	R^2	S_R^2 (mg ² g ⁻²)
0,5	11,1	0,013 \pm 0,001	0,986	0,35
1,0	10,2	0,018 \pm 0,002	0,985	0,54
2,0	10,9	0,034 \pm 0,001	0,994	0,15
4,0	10,9	0,061 \pm 0,002	0,998	0,04
6,0	10,9	0,087 \pm 0,002	0,999	0,01

5.2.3. Efeito da concentração inicial

O efeito da concentração inicial de cromo (VI) em solução foi avaliado, mantendo-se constante a concentração da biomassa em 4 g L⁻¹. A dependência no tempo para as concentrações iniciais de aproximadamente, 10, 50 e 300 mg L⁻¹ Cr (VI) e do cromo total está apresentada na Figura 15 (a) e (b). Pode ser verificado pela figura que para as concentrações iniciais de Cr (VI) de 10, 50 mg L⁻¹ a biomassa não tem influência na taxa de remoção de Cr (VI), devido a ter sítios da biomassa suficientes para que ambos os processos ocorram, de adsorção e redução de Cr (VI). Enquanto que, para a maior concentração de Cr (VI), 300 mg L⁻¹, para um tempo superior a 20 h, a velocidade se torna mais lenta devido a uma maior dependência da concentração da biomassa, uma vez que está relacionada com uma maior disputa pelos sítio ativos, ao passo que os grupos doadores de elétrons vão sendo oxidados com o tempo.

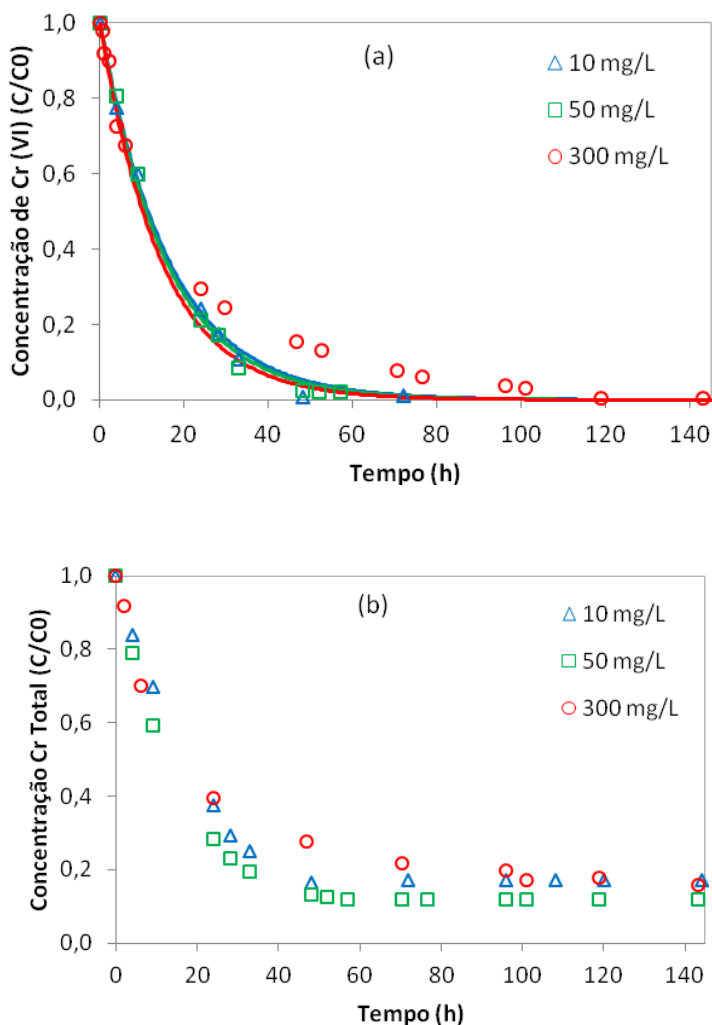


Figura 15. (a) Remoção de Cr (VI) com diferentes concentrações iniciais de Cr (VI). Ajuste ao modelo cinético de primeira ordem (—); (b) Remoção de Cr total com diferentes concentrações iniciais de Cr (VI). Condições: pH controlado de 2,5, temperatura de 20 °C, 4 g L⁻¹ de biomassa.

Pela Figura 15 (b) verifica-se que a eficiência de remoção de cromo total não é afetada mesmo para alta concentração inicial de Cr (VI), alcançando o valor esperado em torno de 85% de remoção.

Os parâmetros do modelo cinético de primeira ordem para diferentes concentrações iniciais de Cr (VI) estão apresentados na Tabela 10. Verifica-se que os valores para a constante de velocidade de primeira ordem são semelhantes, como esperado para uma reação de primeira ordem dependente. Os dados foram bem ajustados segundo a cinética de primeira ordem. Uma alta variância (S_R^2) para a concentração inicial de 300 mg L^{-1} foi obtida.

Tabela 10. Parâmetros do modelo cinético de primeira ordem (valores \pm desvio padrão) para diferentes concentrações iniciais. Concentração de biomassa de 4 g L^{-1} , pH 2,5, temperatura de 20°C .

$C_i \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	$k \text{ (h}^{-1}\text{)}$	R^2	$S_R^2 \text{ (mg}^2 \text{ g}^{-2}\text{)}$
10,9	$0,061 \pm 0,002$	0,998	0,04
56,0	$0,063 \pm 0,002$	0,999	1,82
328,0	$0,068 \pm 0,004$	0,972	54

Park *et.al.* (2007) desenvolveram um modelo cinético para a bioissorção de Cr (VI) usando a alga marrom *Ecklonia*. Sugeriram que a taxa de redução do Cr (VI) pela biomassa é de primeira ordem dependente de ambas as concentrações de Cr (VI) e de compostos orgânicos presentes na biomassa, nas condições estudadas. A oxidação dos compostos orgânicos deve ser considerada na redução do Cr (VI) e ainda, que essa taxa deve diminuir com o tempo devido à diminuição da concentração de Cr (VI) e à redução da reatividade dos compostos orgânicos que começam a oxidar.

5.2.4. Avaliação da influência do pH

O cromo hexavalente existe em várias espécies dependendo do pH do meio e da concentração total de Cr (VI), como está apresentado nas Figuras 16 (a) e (b) correspondentes às concentrações de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

Pelo diagrama da Figura 16 (a) verifica-se que a espécie H_2CrO_4 pertence ao grupo dos ácidos fortes e em pH acima de 1 suas formas desprotonadas prevalecem, sendo que acima do pH 8 somente íons

CrO_4^{2-} existem em solução, nessa faixa de concentração. Em uma faixa de pH de 1 a 6 a forma que predomina é a espécie HCrO_4^- .

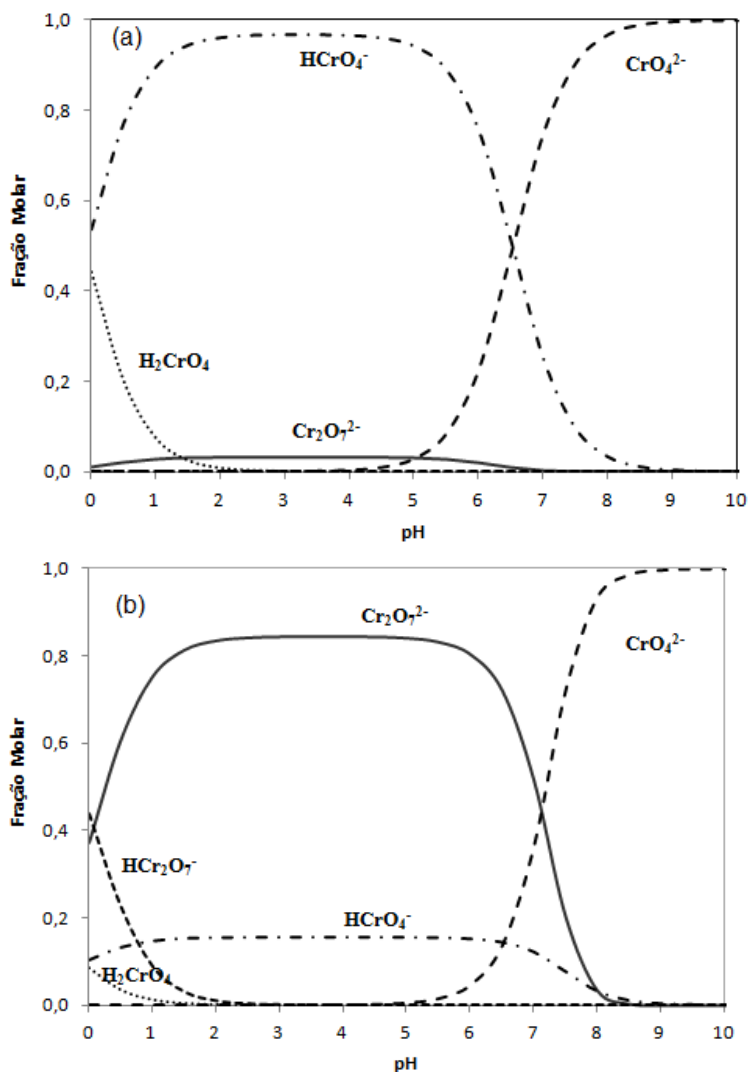


Figura 16. Diagrama de especiação de Cr (VI) em função do pH (a) para uma concentração de aproximadamente 0,1 mol L⁻¹; (b) para uma concentração de 1,0 mol L⁻¹ (STUMM e MORGAN, 1996).

Em concentrações mais elevadas a forma que predomina em solução aquosa de baixo pH é o oxiânion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Nessas condições, não há possibilidade de ligação com outros grupos carregados negativamente, como carboxilatos, devido à repulsão de cargas. Consequentemente a ligação do Cr (VI) em pH 2,5 pode ocorrer com ligantes carregados positivamente tais como grupos amino ou através da redução de Cr (VI) a Cr(III) e subsequente ligação de Cr (III) a biomassa (ROMERO-GONZÁLEZ *et al.*, 2005).

A influência do pH na remoção do Cr (VI) pela alga *Laminaria* também foi avaliada. Sendo os experimentos conduzidos numa faixa de pH de 1 a 4, com concentração inicial de Cr (VI) de 10 mg L^{-1} , concentração de biomassa de 4 g L^{-1} e temperatura de 20°C (Figura 17). Como esperado, a taxa de redução do Cr (VI) foi fortemente dependente do pH da solução e condições fortemente ácidas são requeridas para se obter a maior taxa de remoção. Em pH 1, um tempo de aproximadamente 8 h é requerido para a completa remoção de Cr (VI). A taxa de redução do Cr (VI) diminui com o aumento do pH. Este é o resultado da diminuição dos prótons presentes na solução, participantes da reação redox entre Cr (VI) e biomassa. A redução do Cr (VI) foi observada em todos os valores de pH, sendo que uma remoção total do Cr (VI) foi observada numa escala de 1 até 3 para um tempo de 120 h.

Deve ser ressaltado que a biomassa não se dissolve até um pH de 3 e em pH mais elevados pode ser solúvel (DAVIS *et al.*, 2003). Turbidez na solução foi verificada em tempos de contato superiores a 120 h com pH acima de 3.

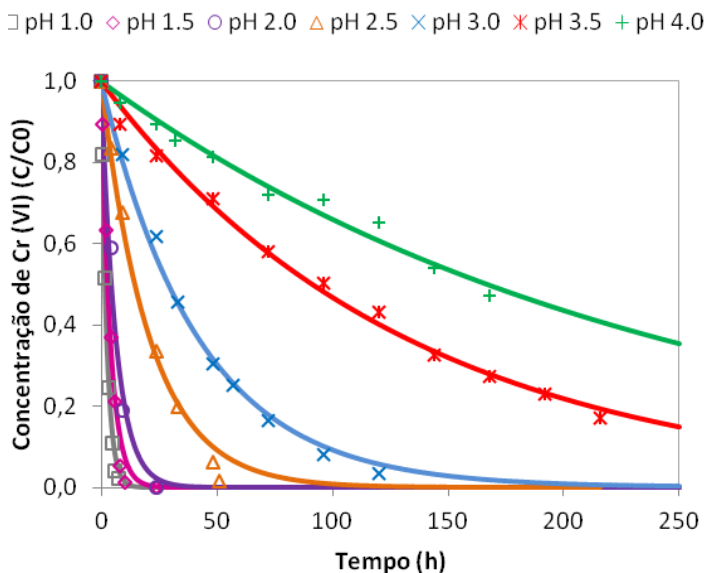


Figura 17. Influência do pH na remoção do Cr (VI). Ajuste ao modelo cinético de primeira ordem (—). Condições: 10 mg L^{-1} de Cr (VI), concentração de biomassa de 4 g L^{-1} , temperatura de 20°C .

A eficiência de remoção do Cr total na fase aquosa também foi investigada em vários valores de pH e em diferentes tempos de contato, como apresentado na Figura 18. A eficiência de remoção do Cr total aumenta com o aumento do tempo de contato e um pH ótimo existe para um tempo de contato fixo. A maior eficiência de remoção de cromo total da solução se dá em pH 3,0 e um tempo de contato de 120 h. Para pH muito baixo os prótons em solução favorecem o processo de redução mas dificultam a bioabsorção do Cr (III) devido à competição destes com os H^+ da solução. Com um aumento do pH, a eficiência de remoção do Cr total aumenta devido às espécies catiônicas de Cr (III) facilmente ligarem-se a biomassa em pH elevados. Em pH superiores a 3,0 não há prótons suficientes em solução para que ocorra a reação de redução diminuindo a eficiência de remoção do Cr total. Os estudos posteriores decorreram em pH 2,5, visto que a eficiência de remoção de cromo total pela alga *L.* é apenas 6% menor que a obtida em pH 3,0 cujo tempo superior foi de 72 h.

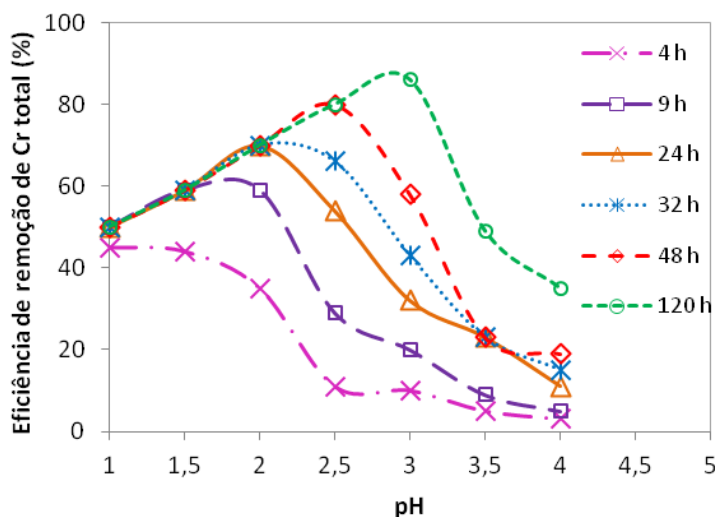


Figura 18. Eficiência de remoção do cromo total em diferentes valores de pH. Condições: 10 mg L^{-1} de Cr (VI), concentração de biomassa de 4 g L^{-1} , temperatura de 20°C .

Os parâmetros do ajuste ao modelo cinético de primeira ordem obtidos para diferentes valores de pH estão demonstrados na Tabela 11. Verifica-se que a constante cinética é altamente dependente do pH. Os dados se ajustaram bem ao modelo de primeira ordem e bons coeficientes de correlação foram obtidos ($>0,97$).

Tabela 11. Parâmetros do modelo cinético de primeira ordem (valores \pm desvio padrão). Temperatura de 20°C e concentração de biomassa de 4 g L^{-1} .

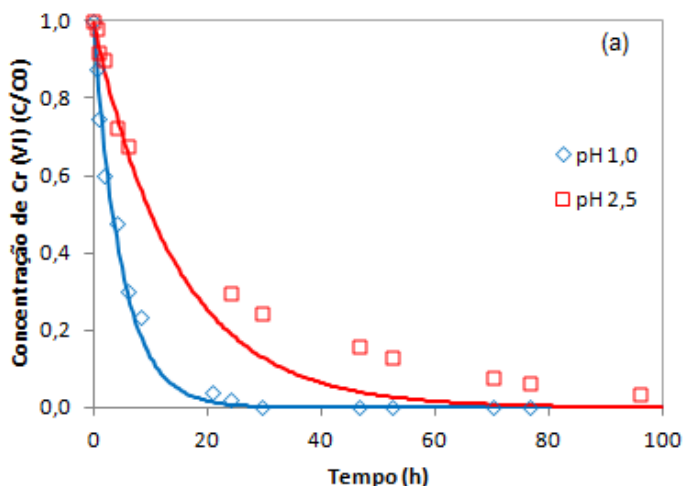
pH _i	C_i (mg L^{-1})	k (h^{-1})	R^2	S_R^2 ($\text{mg}^2 \text{ g}^{-2}$)
1,0	10,7	$0,417 \pm 0,045$	0,974	0,62
1,5	11,0	$0,254 \pm 0,022$	0,986	0,44
2,0	10,9	$0,158 \pm 0,015$	0,991	0,26
2,5	10,9	$0,061 \pm 0,002$	0,998	0,04
3,0	11,0	$0,024 \pm 0,001$	0,997	0,07
3,5	11,1	$0,008 \pm 0,001$	0,995	0,06
4,0	10,9	$0,004 \pm 0,001$	0,981	0,07

Verificou-se o comportamento cinético do Cr (VI) e Cr total para os pH 1,0 e 2,5, partindo de uma maior concentração, solução de 278 mg L⁻¹ e 320 mg L⁻¹ de Cr (VI), respectivamente e 4 g L⁻¹ de biossorbente. Os resultados estão apresentados na Figura 19.

Os resultados demonstram que o processo redução do Cr (VI) ocorre mais rápido em pH 1 pois em 30 horas a concentração em Cr (VI) é de 0,1 mg L⁻¹ enquanto que para pH 2,5 a concentração é de 80 mg L⁻¹ (Figura 19 (a)). No entanto, para pH 1 a concentração de Cr total atinge rapidamente o valor de 200 mg L⁻¹ (Figura 19 (b)); permanecendo constante até a redução total do Cr (VI), posteriormente, verifica-se uma dessorção de Cr total.

Yang *et al.* (2008) demonstram, utilizando a análise XPS, que ao colocar alga bruta (*Sargassum sp*) em contato com solução de Cr (VI) em pH 1, as duas espécies Cr (III) e Cr (VI) estão adsorvidas e que o Cr (VI) corresponde a 48% do total adsorvido, para um período de contato de 24 horas.

Foram determinados os valores de TOC presentes na solução, como apresentado na Figura 19 (c), e percebe-se que à medida que ocorre a redução mais matéria orgânica é despejada na solução. E a matéria orgânica é mais oxidada em menor pH chegando a um valor de TOC de 390 mg L⁻¹ no pH 1 e de 215 mg L⁻¹ no pH 2,5, para um tempo de 76 h e 96 h, respectivamente.



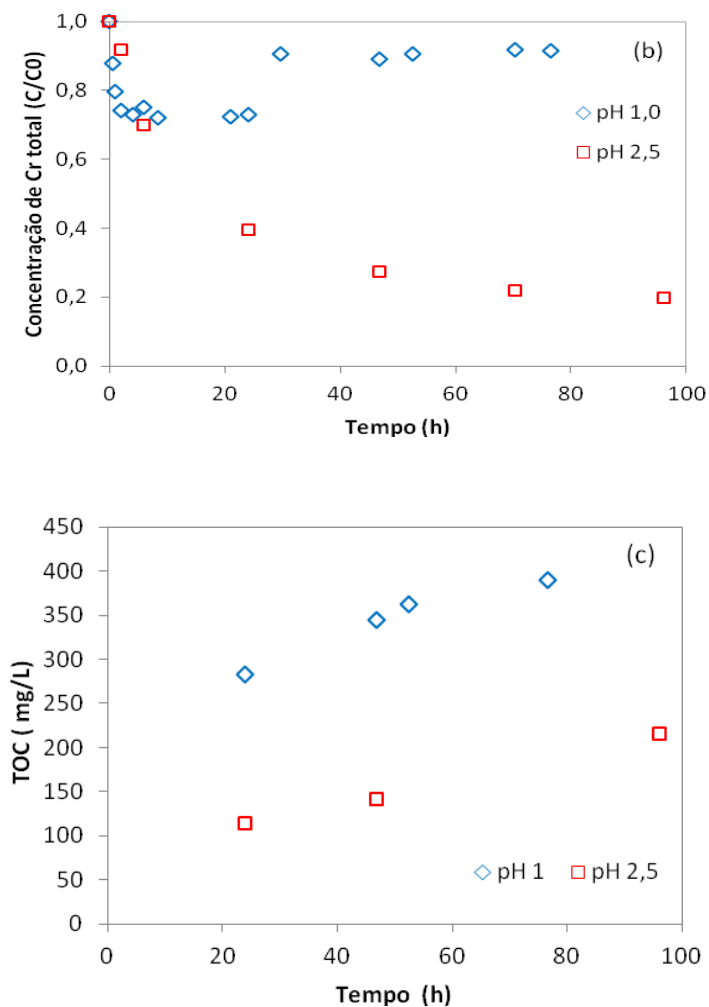


Figura 19. Efeito do pH (a) na remoção de Cr (VI); ajuste ao modelo cinético de primeira ordem (—); (b) remoção de Cr total; (c) variação da quantidade de carbono orgânico na solução.

Mesmo sendo a velocidade de redução da alga *Laminaria* em pH 1 maior, a utilização deste processo gera um efluente residual com baixo pH, elevado teor de Cr (III), alto teor de matéria orgânica e cor, pois durante o processo de redução do Cr (VI) em pH 1 com a alga *Laminaria*, há a liberação de compostos de coloração castanho o que dificulta o seu tratamento posterior.

Na Tabela 12 estão sumarizados os valores do teor de matéria volátil, TOC e cromo presente no material sólido após redução de Cr (VI) em pH 2,5 e 1,0. O carbono total é devido ao carbono orgânico, visto que as amostras não apresentaram carbono inorgânico (IC). Isto demonstra que mesmo para as condições mais severas (pH 1,0) o processo de oxidação não atinge a mineralização da matéria orgânica. A amostra de alga oxidada a pH 2,5 apresentava uma elevada percentagem de cinzas (9,8%) relativamente à alga protonada (0,5%) (Tabela 5), devido ao elevado teor de cromo adsorvido durante o processo de redução. Comparativamente, a alga após a redução em pH 1,0 apresentou baixa percentagem de cinzas (1,9%) devido à pequena quantidade de cromo adsorvido neste pH.

Os resultados apresentados para Cr adsorvido em pH 2,5 e 1,0 são ligeiramente inferiores aos obtidos pelo balanço material nos reatores durante os estudos cinéticos ($66,4 \text{ mg g}^{-1}$ e $5,5 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente), sugerindo perda de parte do cromo aderido à superfície externa da alga durante o processo de filtração.

Tabela 12. Teor de voláteis, TOC e cromo presente nas algas após redução de Cr (VI) em pH 2,5 e 1,0.

Amostra	Voláteis (%)	TC= TOC (mg g^{-1})	Cr (mg g^{-1})
Alga (pH 2,5)	$90,2 \pm 0,03$	$350,1 \pm 0,04$	$62,2 \pm 3,4$
Alga (pH 1,0)	$98,1 \pm 0,04$	$398,2 \pm 0,7$	$4,1 \pm 0,2$

5.2.5. Efeito da temperatura

O efeito da temperatura foi verificado na redução do Cr (VI), como demonstra a Figura 20 (a). Conforme a temperatura é aumentada a taxa de remoção do Cr (VI) aumenta. Em geral, um aumento da temperatura induz a taxa da reação redox, devido a um aumento na difusão dos íons da solução para a superfície do biossorvente. A taxa de remoção de cromo total também é afetada pela temperatura e quanto maior essa temperatura maior é a taxa de remoção (Figura 20 (b)).

Entretanto, a temperatura não influencia na quantidade de cromo total removido, ou seja, não ocorre nenhuma mudança significativa nos sítios ativos capazes de se ligar ao Cr (III).

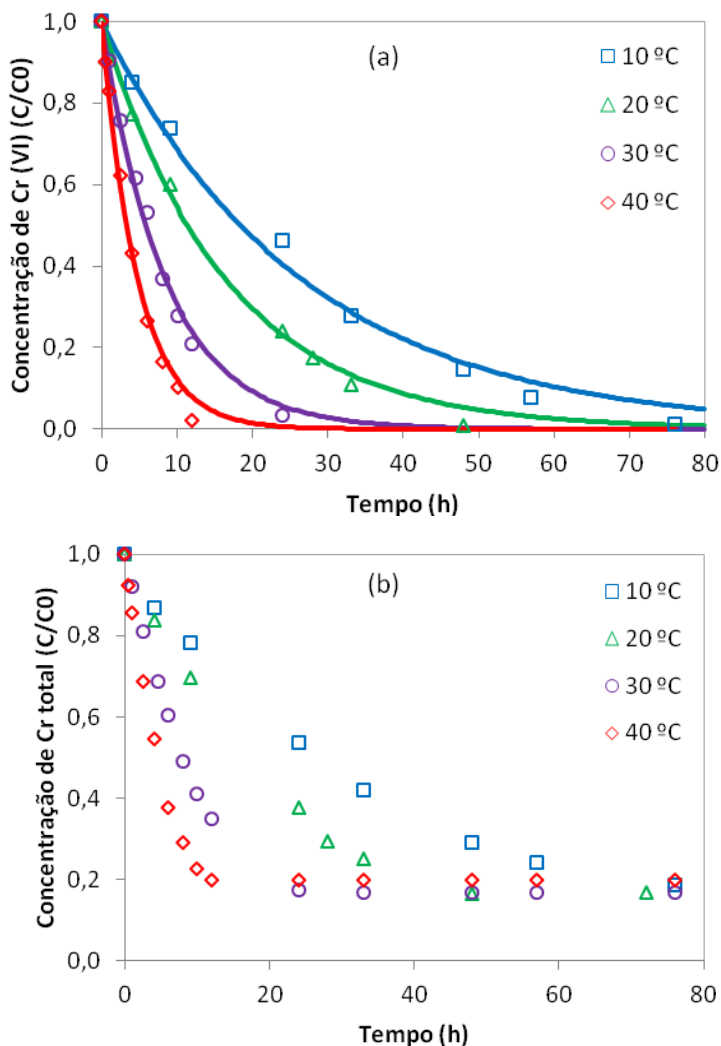


Figura 20. Efeito da temperatura na (a) remoção de Cr (VI); ajuste ao modelo cinético de primeira ordem (—); (b) remoção de Cr total. Condições: 10 mg L⁻¹ de Cr (VI), pH 2,5; concentração de alga de 4 g L⁻¹.

Na Tabela 13 estão sumarizados os parâmetros do modelo cinético de primeira ordem para diferentes valores de temperaturas. Os valores da constante aumentam com o aumento da temperatura e excelentes coeficientes de correlação ao ajuste do modelo cinético foram encontrados ($> 0,99$).

Tabela 13. Parâmetros do modelo cinético de primeira ordem (valores \pm desvio padrão). Concentração de biomassa de 4 g L^{-1} e pH 2,5.

T (°C)	C_i (mg L^{-1})	k (h^{-1})	R^2	S_R^2 ($\text{mg}^2 \text{ g}^{-2}$)
10	11,1	$0,038 \pm 0,002$	0,994	0,14
20	10,9	$0,061 \pm 0,002$	0,998	0,04
30	11,0	$0,119 \pm 0,004$	0,995	0,08
40	11,2	$0,211 \pm 0,011$	0,993	0,22

A energia de ativação do sistema foi encontrada com base na equação de Arrhenius, através do coeficiente angular da reta dado pelo plote linear do gráfico de $\ln K$ versus $1/T$. A Figura 21 corresponde ao gráfico, apresentando um alto valor de coeficiente de correlação (0,993). A energia de ativação obtida para o sistema de remoção de Cr (VI) pela *Laminaria d.* foi de $42,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Este valor é de mesma ordem de magnitude da energia de ativação de uma quimissorção. Este resultado indica que a remoção de Cr (VI) pela alga marinha *Laminaria* é endotérmica e as forças envolvidas são fortes, caracterizando uma sorção química.

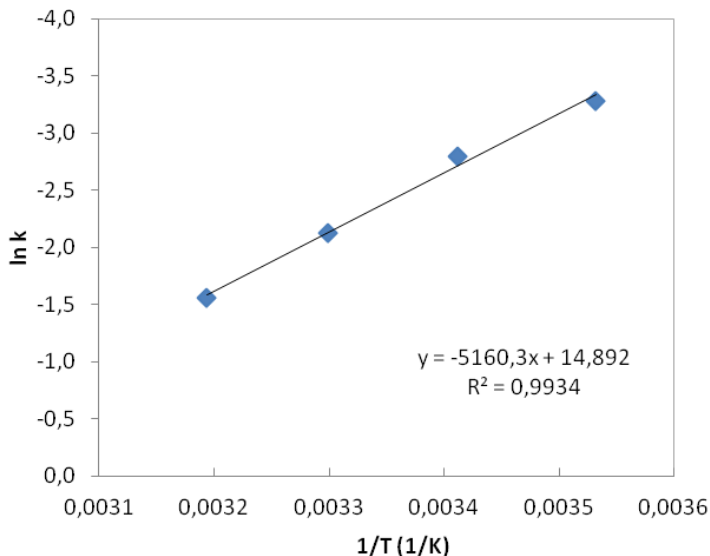


Figura 21. Gráfico de $\ln K$ vs. $1/T$ para a remoção de Cr (VI) pela alga *Laminaria*.

A capacidade de redução do Cr (VI) e de adsorção do Cr total (mg de Cr por g de alga) pela alga *Laminaria* foram avaliadas em função do pH, para um tempo de 14 dias, e estão apresentadas nas Figuras 22 (a) e (b). Os experimentos foram conduzidos pH de 1, pH 2,5 sem ajuste e pH 2,5 com ajuste, com concentrações de Cr (VI) de 275 mg L⁻¹, 311 mg L⁻¹ e 311 mg L⁻¹, respectivamente e uma concentração de biossorvente de 2 g L⁻¹.

Os pH iniciais e finais para os experimentos foram: pH 1, $pH_i = 1,23$ e $pH_f = 1,49$; pH 2,5 sem ajuste, $pH_i = 2,58$ e $pH_f = 3,74$ e pH 2,5 com ajuste após 7 dias, $pH_i = 2,58$ e $pH_f = 2,83$. Estes resultados demonstram que durante o processo de redução para altas concentrações de Cr (VI) há um aumento do pH devido à necessidade de prótons para as reações de redução. Este consumo é superior ao fornecimento de prótons do processo de troca iônica durante a biossorção do Cr (III) para os pH estudados. Segundo, Park *et al.* (2004) isto pode ocorrer de forma inversa quando o pH for mais elevado e o processo de biossorção do Cr (III) for maior ou quando há uma maior liberação de prótons da alga protonada.

Pela Figura 22 (a) verifica-se que a capacidade de redução do Cr (VI) cresce com o decréscimo do pH: $136,26 \pm 0,08$; $122,2 \pm 2,4$ e $87,6 \pm 0,9 \text{ mg g}^{-1}$ para pH final de 1,5 ; 2,8 e 3,7 e a concentração de Cr (VI) em solução é de $0,16 \pm 0,01$; $66 \pm 5,0$ e $136 \pm 1,7 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Observa-se que em pH 1 a redução foi completa, significando que para este pH a capacidade de redução da alga pode ser maior. Segundo Han *et.al.* (2007), isto pode ser atribuído à fácil bioissorção do Cr (VI) no bioissorvente protonado e ao alto potencial redox do Cr (VI) em pH baixos.

A capacidade de bioissorção do Cr total ($\text{mg de Cr total/ g de alga}$) é apresentada na Figura 22 (b), na qual demonstra a forte dependência do pH para o processo de bioissorção. A maior remoção de Cr total ocorre em pH 2,8, obtendo um valor de $110 \pm 2,4 \text{ mg g}^{-1}$, para pH 1,5 a capacidade de bioissorção do Cr total foi de $5 \pm 1,6 \text{ mg g}^{-1}$ e para pH 3,7 de $84 \pm 1,9 \text{ mg g}^{-1}$. Inúmeros trabalhos têm demonstrado que a maior remoção de Cr total da solução ocorre entre os pH 2,5 e 3 (HAN *et al.*, 2007; PARK *et al.*, 2004; YANG e CHEN, 2008). Para pH muito baixo os prótons em solução favorecem o processo de redução, mas dificultam a bioissorção do Cr (III) devido à competição destes com os prótons da solução. Em pH superiores a 3 não há prótons suficientes em solução para que ocorra a reação de redução impedindo que mais Cr (VI) migre para o interior do bioissorvente.

A Figura 22 (c) apresenta as concentrações de TOC em função do pH final da solução para as soluções de Cr e o controle (água destilada). É possível observar que para pH de 1,5 o processo de oxidação da alga gera uma alta concentração de TOC em solução e superior ao valor do controle, além disso, para a alga *Laminaria digitata*, a redução gera uma solução castanha. No entanto para os pH de 2,8 e 3,7 e para os controles de pH final de 1,35 e 2,8 os valores de TOC têm a mesma ordem de grandeza e são inferiores. Isto demonstra que a liberação de matéria orgânica é principalmente devido a um processo de lixiviação e fragilização da alga devido ao pH e a agitação e não devido à oxidação da matéria orgânica.

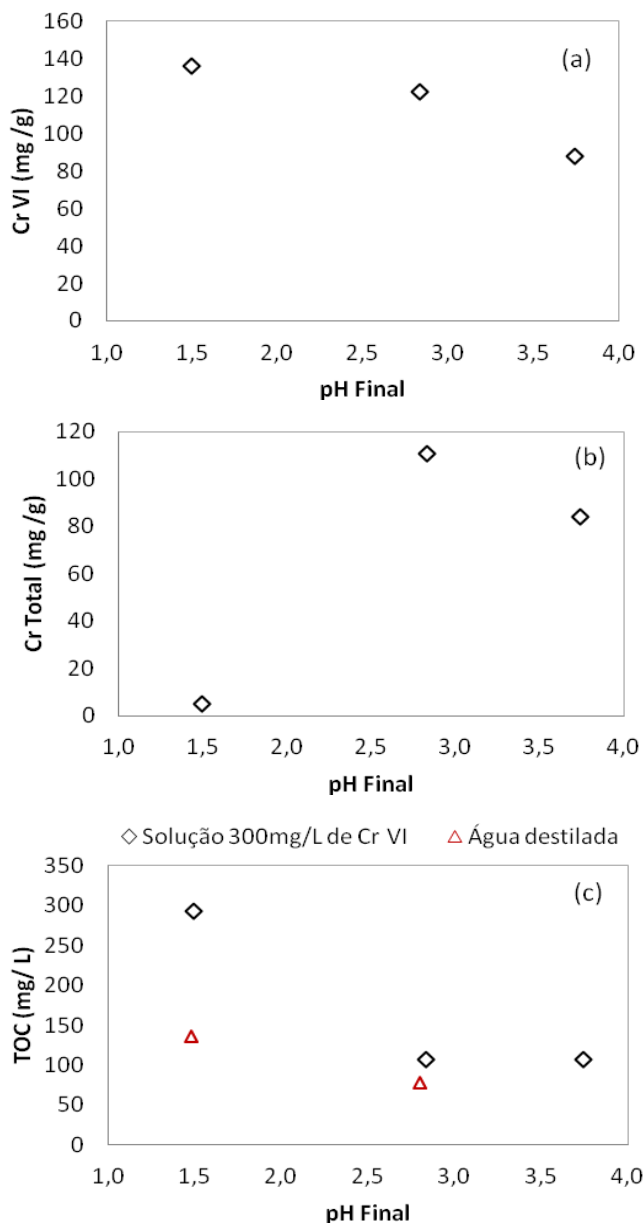


Figura 22. Capacidade de (a) redução do Cr (VI); (b) absorção do Cr total; (c) TOC da solução; Condições: 300 mg L⁻¹ de Cr (VI), temperatura de 20 °C; concentração de alga de 4 g L⁻¹; tempo de 14 dias.

5.2.6. Infravermelho

A fim de verificar as mudanças ocorridas nos grupos funcionais presentes na superfície da alga após o processo de redução de Cr (VI) foram realizadas análises em FTIR da biomassa após sofrer a redução de Cr (VI) em pH 1 e 2,5. Os espectros obtidos estão demonstrados na Figura 23. Na Figura 23 (a) está apresentado os espectros para toda faixa analisada, enquanto que na Figura 23 (b) está demonstrado o gráfico ampliado na região 1800 a 800 cm^{-1} . Um espectro da biomassa utilizada para a remoção do cromo (pH 4,0) proveniente do processo de redução de Cr (VI) também foi realizado. Esses espectros foram comparados com o da biomassa protonada antes de ser colocada em contato com a solução.

Uma diferença entre os materiais analisados é observada na faixa de 1740 cm^{-1} a 1670 cm^{-1} . Pode ser notado um deslocamento nos picos de absorção para o material após remoção de Cr (VI) em pH 2,5 e da biomassa após adsorção do Cr (III) proveniente do processo de redução. O pico de 1740 cm^{-1} , surge menor para a alga da redução em pH 2,5 e se desloca no sentido de menor comprimento de onda, enquanto que no espectro da alga após adsorção do Cr (III) não apresenta este pico. Isto sugere que há interação entre o Cr (III) e o grupo que absorve nessa região, nomeadamente, carboxilas. A protonação torna os grupos C=O livres, fazendo com que estejam disponíveis para a interação com o metal.

Nenhuma diferença é observada entre o espectro da alga protonada e da alga após redução em pH 1, indicando que nesse pH o Cr (III) em solução não interage com esse grupo.

Outra mudança foi verificada na região de 1530 cm^{-1} , uma diminuição do pico em 1532 cm^{-1} dos materiais após remoção de Cr (VI) em pH 2,5 e após adsorção do Cr (III). Este pico pode ser atribuído ao grupo amida. Indicando interação do metal com esse grupo.

Na região 1440 cm^{-1} tem-se os picos característicos das vibrações simétricas C=O. No espectro da alga após a adsorção de Cr (III) este pico é evidenciado e está deslocado para um comprimento de onda menor.

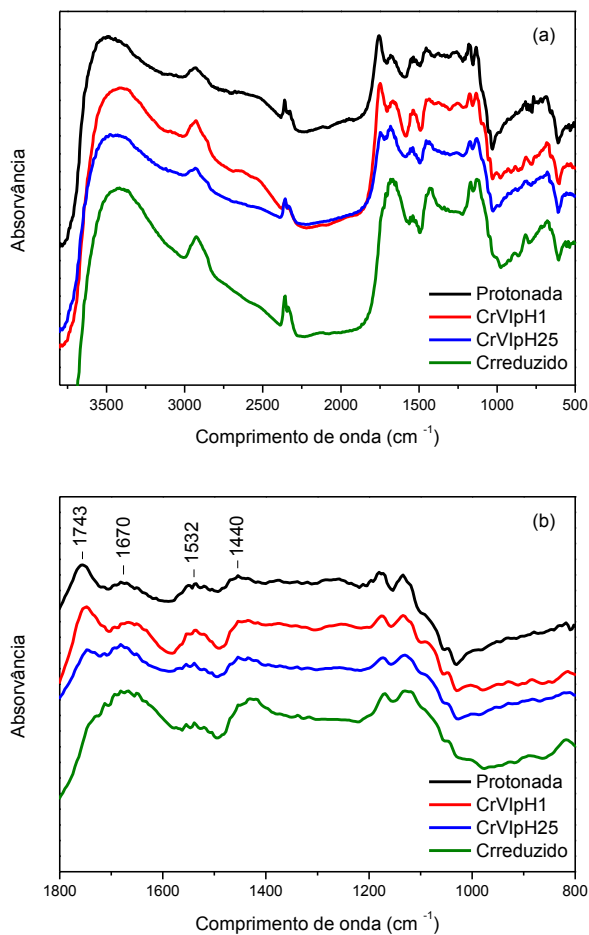


Figura 23. (a) Gráfico de FTIR referente à alga protonada, alga após a redução de Cr (VI) em pH 1 e 2,5 e alga após a remoção do Cr (III) proveniente do processo de redução do Cr (VI); (b) gráfico ampliado na região 1800 a 800 cm⁻¹.

5.3. REMOÇÃO DO CROMO HEXAVALENTE EM REGIME CONTÍNUO

No estudo da remoção de cromo (VI) em regime contínuo foi utilizada uma coluna de leito fixo, com concentração inicial de Cr (VI) de 10 mg L⁻¹ e um pH de 2,5. Foram introduzidas na coluna, com altura de 7 cm, 14,1 g de algas hidratadas. O material foi devidamente compactado na coluna de forma a permitir a transferência de massa da solução para o bioissorvente.

Estudou-se o efeito da vazão no processo de bio sorção do cromo, mantendo constante a concentração de cromo (VI) e o pH da solução de alimentação. O pH na saída da coluna atingiu um valor mínimo de 2,31 após 30 minutos, subindo e mantendo-se constante em $2,42 \pm 0,01$ valor inferior ao pH de alimentação. Na Figura 24 é possível verificar o efeito da vazão de alimentação na remoção do cromo. Verifica-se que, para vazões de alimentação mais elevadas, não é possível obter uma redução completa de Cr (VI), estando a maior parte do cromo total presente em solução na sua forma hexavalente. Isto se deve ao fato de, nas vazões mais elevadas, não haver tempo de residência suficiente para que o processo de redução ocorra.

Neste ensaio foram obtidas percentagens de remoção de Cr (VI) de 46,6% para a vazão de 10 mL min⁻¹, 75,3% para a vazão de 5 mL min⁻¹, 87,0% para a vazão de 2,5 mL min⁻¹ e 99,7% para a vazão de 1 mL min⁻¹.

Apenas a utilização da vazão de 1 mL min⁻¹ permite cumprir a legislação em vigor relativa à descarga de águas residuais contaminadas com Cr (VI), uma vez que à saída da coluna a concentração de Cr (VI) é nula (VLE = 0,1 mg Cr(VI) L⁻¹). Sendo que o tempo de residência, na coluna, obtido para esta vazão foi de aproximadamente 25 min. Relativamente ao Cr total, verifica-se que os valores são mais ou menos constantes, tendo-se obtido uma remoção de 52,4% para a vazão mínima de 1 mL min⁻¹. A concentração de Cr total à saída da coluna é de $4,5 \pm 0,3$ mg L⁻¹, estando fora dos limites previstos pela legislação (1,1 mg Cr total L⁻¹).

Para todas as vazões é possível verificar um valor mínimo a partir do qual a concentração aumenta gradativamente. Park *et al* (2006) ao estudar a redução do Cr (VI) usando alga marrom em coluna também verifica um aumento na concentração. A última etapa do gráfico da Figura 24, que corresponde à evolução das concentrações a vazão mínima de 1 mL min⁻¹, sugere que, aumentando o tempo de

funcionamento da coluna, se atingiria a saturação da coluna para a redução.

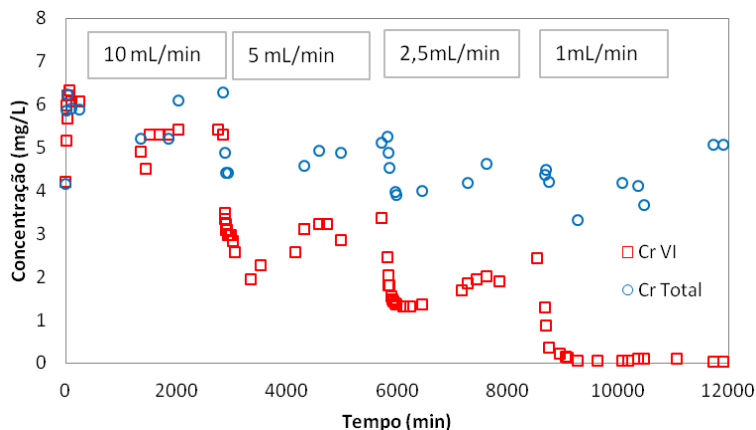


Figura 24. Influência da vazão de alimentação na remoção de Cr (VI) da solução (vazões de 1; 2,5; 5 e 10 mL min⁻¹). Condições: 10 mg L⁻¹ de Cr (VI) e pH 2,5.

Para acelerar o processo de saturação, passou-se a alimentar a coluna com uma concentração de 320 mg L⁻¹ e uma vazão de 1 mL min⁻¹. Os resultados de Cr (VI), Cr total e pH estão apresentados na Figura 25. Os resultados demonstram a rápida saturação da coluna. Devido à alta necessidade de H⁺ para a reação de redução do Cr (VI) um aumento do pH é verificado, atingindo um máximo de 3,1 e mantendo-se superior ao da alimentação, demonstrando a predominância do efeito da reação de redução do Cr (VI) sobre a variação do pH.

O carbono orgânico total na saída da coluna foi: 9,3 mg L⁻¹ para vazão de 10 mL min⁻¹, 8,3 mg L⁻¹ para 5 mL min⁻¹; 12,5 mg L⁻¹ para 2,5 mL min⁻¹ e 24,7 mg L⁻¹ para 1 mL min⁻¹ para concentração de alimentação 10 mg L⁻¹ de Cr (VI). Para concentração de 300 mg L⁻¹ de Cr (VI), o TOC foi em média 32 mg L⁻¹. Não foi detectado carbono inorgânico nas soluções.

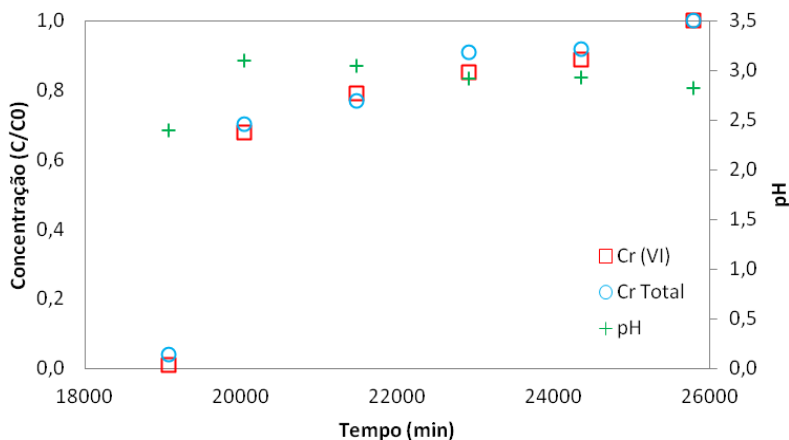


Figura 25. Concentração de Cr (VI) e Cr total na saída da coluna. Condições: Vazão 1 mL min^{-1} , pH de alimentação de 2,5, concentração de alimentação de 320 mg L^{-1} e temperatura de 25°C .

5.4. BIOSSORÇÃO DO CROMO TRIVALENTE

De acordo com o pH pode ocorrer diferentes espécies do metal em solução, com diferentes afinidades pelo centros ativos, no qual afeta a capacidade de bioissorção. Com um aumento no pH do meio, há uma diminuição na solubilidade dos íons metálicos na qual impõe limitações na escolha da faixa de pH para o estudo da bioissorção. Altos valores de pH levam a precipitação dos íons metálicos e por isso devem ser evitados.

A Figura 26 mostra o diagrama da fração molar das espécies de cromo em função do pH do meio. As formas desprotonadas (hidroxi complexos) como CrOH^{2+} , Cr(OH)_2^+ e Cr(OH)_3 são as formas dominantes no meio aquoso dentro dos pH 4-10. Cr(OH)_3 exibe um comportamento anfótero e em pH elevado é prontamente transformado em um complexo solúvel, Cr(OH)_4^- . Na faixa do pH estudado, 1-4, no presente trabalho, Cr^{3+} e CrOH^{2+} são as espécies majoritárias.

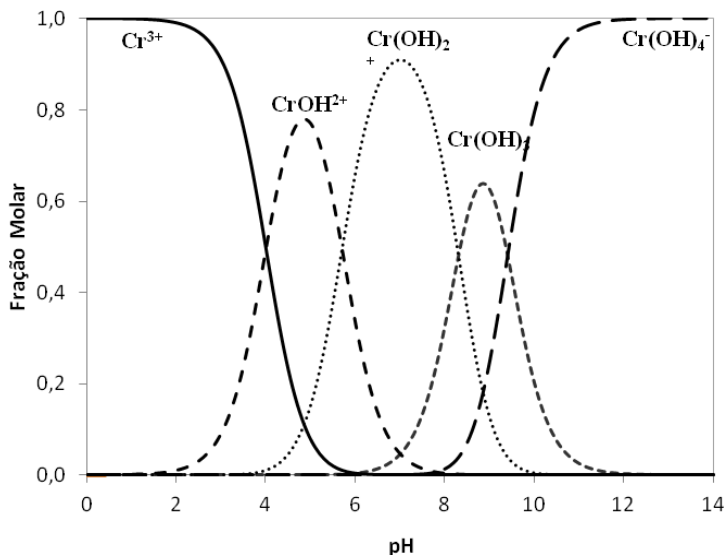


Figura 26. Diagrama da fração molar das espécies de Cr (III) de acordo com o pH do meio (SAWYER *et al.*, 2003)

A diminuição do pH foi verificada nos ensaios realizados, para isso procedeu-se com o ajuste do pH. A diminuição do pH pode ser atribuída às características químicas da solução de cromo (III) ao invés do mecanismo de adsorção. Cr (III) na água pode sofrer hidrólise e/ou reações de complexação. A extensão dessas reações depende principalmente da concentração total de Cr (III), bem como do pH e do tipo de ânions na solução. A reação de hidrólise gera cátions divalentes $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ e prótons que contribuem para o aumento da acidez das soluções de Cr (III), conforme a equação abaixo:



O efeito do pH na biossorção de Cr (III) pela alga *Laminaria* foi examinado. Em pH próximo de 5 o cromo começa a precipitar, portanto, optou-se por trabalhar na faixa de pH de 1 a 4. A Figura 27 mostra os valores da capacidade de adsorção ($\text{mg Cr (III) g}^{-1}$ biomassa) para os valores de pH de 1 a 4. Como pode ser verificado a biossorção é altamente dependente do pH do meio. Com um aumento do pH aumenta a capacidade de biossorção do Cr (III) na alga. Em pH 1 uma capacidade de biossorção próxima de zero foi obtida, enquanto para pH 4 foi obtida 42 mg g^{-1} de capacidade de biossorção.

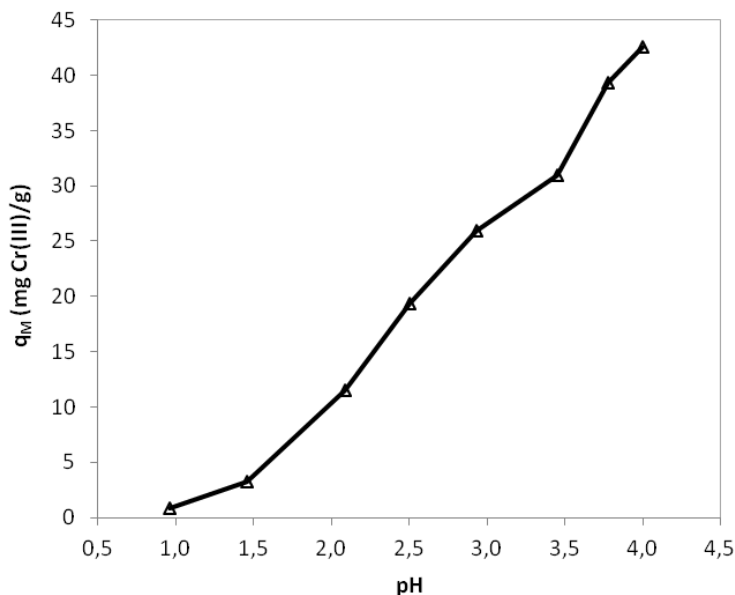


Figura 27. Efeito do pH da solução no potencial de adsorção do Cr (III) (concentração da biomassa: 2 g L^{-1} ; temperatura: $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; concentração inicial de Cr (III): 250 mg L^{-1}).

A Figura 28 apresenta os resultados experimentais obtidos no estudo do equilíbrio de biossorção, na qual é representada a massa de Cr (III) removida por unidade de massa de biossorvente, em função da concentração de Cr (III) no equilíbrio. As isotermas de adsorção foram realizadas para Cr (III) com biomassa protonada nos pH 2,5 e 4,0 e temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para concentrações iniciais de 5 a 250 mg L^{-1} .

Analisando a Figura 28 verifica-se que a quantidade de Cr (III) adsorvido aumenta com o aumento da concentração inicial de Cr (III) em solução, até se atingir a capacidade máxima de biossorção. Este valor é atingido quando todos os centros ativos presentes na superfície do biossorvente se encontram ocupados. Os dados experimentais de equilíbrio foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich e os parâmetros estimados dos modelos estão sumarizados na Tabela 14. A máxima capacidade de adsorção (q_L) aumenta com o aumento do pH. Altos valores de R^2 foram obtidos em pH 4 indicando que a adsorção pode ser descrita pelo modelo de Langmuir.

O valor da constante de Langmuir para pH 4 é de $0,31 \pm 0,04 \text{ L mg}^{-1}$ e a capacidade máxima de bioissorção é de $41 \pm 1 \text{ mg g}^{-1}$. Essa constante de equilíbrio de bioissorção (K_L) traduz a afinidade do bioissorvente pelos íons metálicos. Verifica-se, na Tabela 14 que, de uma forma geral, K_L diminui à medida que o pH diminui, isto é, a afinidade dos íons metálicos pelos sítios ativos das superfícies é menor para valores de pH baixos. Tendo em vista que a bioissorção é um processo protoncompetitivo, o próton está competindo com íons metálicos pelos sítios ativos localizados na superfície da biomassa e assim uma inibição notável é observada. À medida que aumenta o pH, mais ligantes, tais como fosfato, carboxila, imidazol e grupos amino carregam cargas negativas, com uma maior atração de íons metálicos, e assim, a bioissorção aumenta na superfície celular.

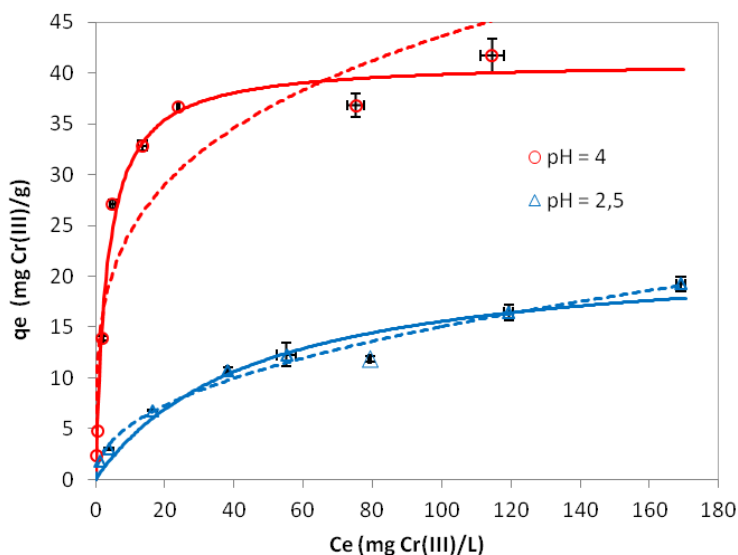


Figura 28. Isotermas de bioissorção de Cr (III) usando alga *Laminaria* protonada em diferentes pH; (-----) modelo de Freundlich, (—) modelo de Langmuir (média $q_e \pm$ desvio padrão).

A aplicação do processo de bioissorção só é aconselhável num intervalo pequeno de temperaturas ($5-40 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Para temperaturas elevadas a estrutura da biomassa pode ser danificada e os sítios ativos podem ser destruídos.

Para analisar a influência da temperatura nas isotermas de equilíbrio foram realizados ensaios nas temperaturas de 25 °C e 40 °C (Figura 29). A influência da temperatura foi negligenciável para baixas concentrações, e uma pequena diferença foi observada para altas concentrações, entretanto pode-se considerar que esses valores não apresentam diferença significativa. Os modelos foram ajustados segundo Langmuir e Freundlich, e os parâmetros dos ajustes estão apresentados na Tabela 14. O modelo de Freundlich não ajustou adequadamente os resultados, porém um bom ajuste foi obtido com o modelo de Langmuir.

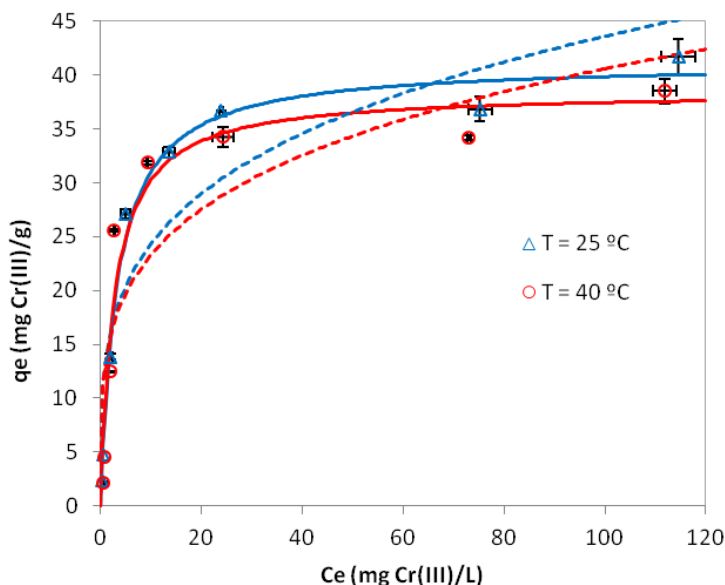


Figura 29. Isotermas de biossorção de Cr (III) usando alga *Laminaria* protonada nas temperaturas de 25 e 40 °C. (-----) modelo de Freundlich, (—) modelo de Langmuir (média $q_e \pm$ desvio padrão).

Segundo o Teste-F aplicado para um nível de confiança de 95% (Tabela 15), melhores ajustes foram obtidos, em pH 4, com o modelo de Langmuir, porém para pH 2,5 não houve diferença significativa entre os dois modelos.

Tabela 14. Parâmetros dos modelos de equilíbrio de Langmuir e Freundlich estimados (valores \pm desvio padrão).

T		Modelo Langmuir			Modelo Freundlich				
pH	(°C)	q_L (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	S_R^2 (mg ² g ⁻²)	K_F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	n	R^2	S_R^2 (mg ² g ⁻²)
2,5	25	23 ± 3	0,022 ± 0,007	0,964	1,99	1,9 ± 0,3	2,2 ± 0,2	0,982	0,81
4,0	25	41 ± 1	0,31 ± 0,04	0,989	3,45	14 ± 3	4,0 ± 0,9	0,847	44,6
4,0	40	38 ± 3	0,4 ± 0,1	0,944	15,3	13 ± 4	4 ± 1	0,762	59,5

Tabela 15. Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado à biossorção do Cr (III) a diferentes pH e temperaturas.

pH	T (°C)	S_R^2 (mg ² g ⁻²)	S_R^2 (mg ² g ⁻²)	n-1	F _{cal}	F _{1-a}	Estatisticamente melhor
2,5	25	1,99	0,81	7:7	2,4	3,79	Não existe diferença significativa
4,0	25	3,45	44,6	7:7	12,9	3,79	Langmuir
4,0	40	15,3	59,5	7:7	3,89	3,79	Langmuir

O estudo cinético da biossorção de Cr (III) na alga *Laminaria* foi realizado. A Figura 30 mostra efeito dos pH 2,5 e 4,0 na cinética de biossorção. Em baixo pH a capacidade de biossorção é menor, uma vez que os sítios ativos se encontram protonados. Com um aumento do pH a maior parte dos sítios estão desprotonados favorecendo a ligação dos íons metálicos e consequentemente há um aumento na capacidade de adsorção, como pode ser visto nos valores obtidos para o parâmetro q_{eq} , obtido pelos modelos cinéticos, apresentados na Tabela 16. Os resultados obtidos em pH 4 mostram que o modelo de pseudo-segunda ordem ajusta melhor aos resultados experimentais, considerando um nível de significância de 95%, de acordo com o Teste-F (Tabela 17). A capacidade de biossorção de Cr (III) obtida foi de $43,0 \pm 0,9 \text{ mg g}^{-1}$. O valor da constante cinética k_2 encontrada diminui com o aumento do pH inicial. Similar efeito foi observado por Fernandes e Gando-Ferreira (2011) quando estudaram a biossorção de cromo trivalente usando resina Diphonix.

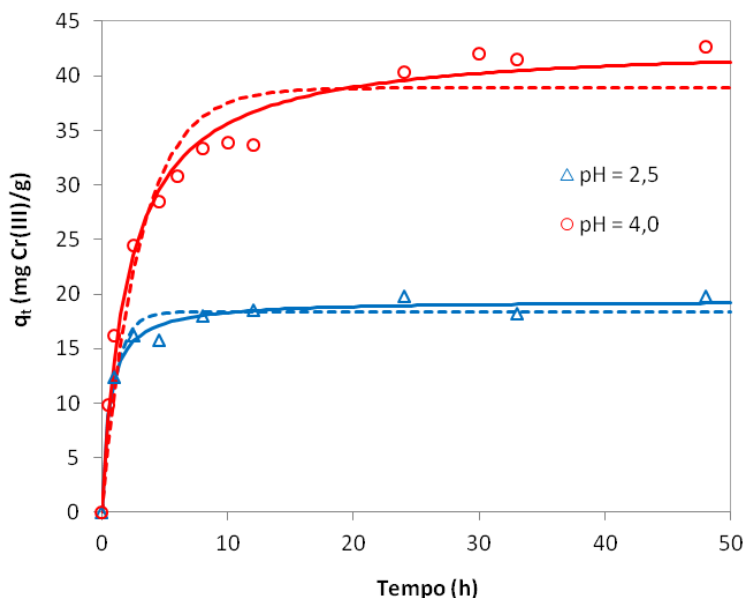


Figura 30. Evolução da biossorção do Cr (III) na alga *Laminaria* protonada com o tempo de contato para pH 2,5 e 4,0. Condições: concentração de alga de 2 g L^{-1} , temperatura de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Dados experimentais e modelos cinéticos (-----) modelo de pseudo-primeira ordem Lagergren, (—) modelo de pseudo-segunda ordem.

Tabela 16. Parâmetros dos modelos cinéticos pseudo-primeira ordem Lagergren e pseudo-segunda ordem (valores \pm desvio padrão).

pH	T (°C)	C _i (mg L ⁻¹)	Modelo pseudo-primeira ordem Lagergren				Modelo pseudo-segunda ordem			
			q _{eq} (mg g ⁻¹)	k ₁ (h ⁻¹)	R ²	S _R ² (mg ² g ⁻²)	q _{eq} (mg g ⁻¹)	k ₂ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	R ²	S _R ² (mg ² g ⁻²)
2,5	25	245,0	18,3 \pm 0,5	1,0 \pm 0,2	0,964	1,61	19,4 \pm 0,4	0,08 \pm 0,02	0,986	0,60
4,0	25	232,4	38,9 \pm 1,5	0,33 \pm 0,05	0,946	12,0	43,0 \pm 0,9	0,01 \pm 0,01	0,987	2,66
4,0	40	251,3	36,7 \pm 0,5	1,13 \pm 0,09	0,984	2,16	38,7 \pm 0,2	0,04 \pm 0,01	0,998	0,24

Tabela 17. Teste-F para um nível de confiança de 95% aplicado à biossorção do Cr (III) a diferentes pH e temperaturas.

pH	T (°C)	S _R ² (mg ² g ⁻²)	S _R ² (mg ² g ⁻²)	n-1	F _{cal}	F _{t-a}	Estatisticamente melhor
2,5	25	1,99	0,81	8:8	2,7	3,44	Não existe diferença significativa
4,0	25	3,45	44,6	12:12	4,5	2,69	2 ^a ordem
4,0	40	15,3	59,5	12:12	9	2,69	2 ^a ordem

O efeito da temperatura na cinética de bioissorção também foi estudado e os resultados obtidos para as temperaturas de 25 °C e 40 °C estão demonstrados na Figura 31. Como foi verificada a temperatura tem pouca influência na capacidade de bioissorção do Cr (III) pela alga *Laminaria*. Os parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem estão apresentados na Tabela 16. A constante cinética (k_2) aumenta com o aumento da temperatura. Um aumento da temperatura aumenta a velocidade inicial de bioissorção na qual pode ser devido ao aumento da taxa de difusão dos íons da solução para a superfície do bioissorvente.

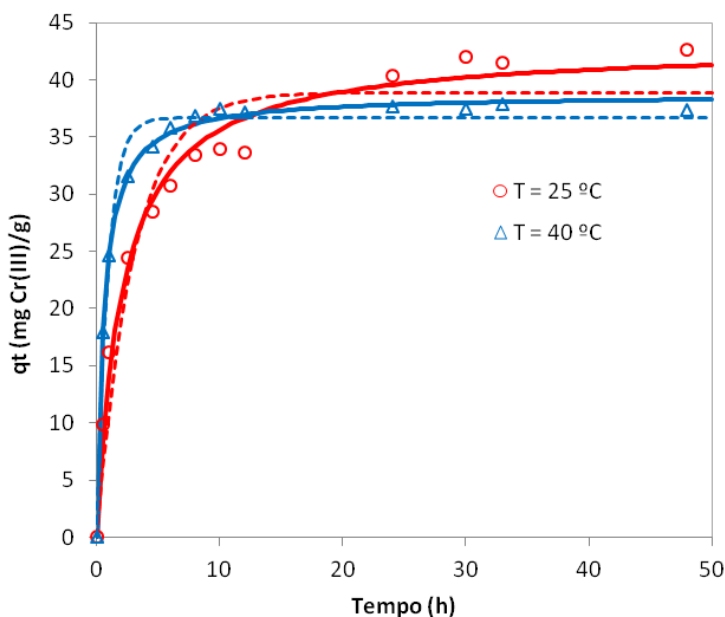


Figura 31. Evolução da bioissorção do Cr (III) na alga *Laminaria* protonada com o tempo de contato para diferentes temperaturas. Condições: concentração de alga de 2 g L⁻¹ e pH 4,0. Dados experimentais e modelos cinéticos (----) modelo de pseudo-primeira ordem Lagergren, (—) modelo de pseudo-segunda ordem.

Cruz *et. al.* (2004) também verificaram que um aumento da temperatura de bioissorção aumenta o valor da constante cinética de segunda ordem, na bioissorção de Cd (II) pela *Sargassum* sp.

Para se verificar as mudanças ocorridas com os grupos na superfície da alga após o processo de bioadsorção de Cr (III) em pH 4, prosseguiu-se com as análises de infravermelho. O espectro obtido está demonstrado na Figura 32 e foi comparado com o espectro do bioadsorvente protonado.

Após contato da biomassa com solução com alta concentração de Cr (III) uma mudança significativa nos picos de absorbância pode ser observada quando comparado ao espectro da biomassa protonada. A banda por volta de 1740 cm^{-1} (estiramento C=O) reduz consideravelmente para a biomassa ligada ao Cr. Esta mudança é típica da complexação de grupos carbonilas por coordenação dativa (FOUREST e VOLESKY, 1995). Enquanto que o pico por volta de 1640 cm^{-1} (estiramento de C=O de quelato) fica maior. Isto pode indicar a ligação do Cr aos grupos carboxílicos. O grupo carboxílico está provavelmente localizado nos alginatos, na qual é conhecido ser um componente chave na biomassa alga para a adsorção de metais divalentes (YUN *et al.*, 2001).

Pode-se perceber outra interação entre o Cr (III) e o grupo que absorve na região de 1530 cm^{-1} , visto que este pico não aparece no espectro da alga ligada ao Cr (III). Este pico pode ser atribuído às bandas amida I e II de proteínas. E ainda, outra mudança pode ser observada por volta 1250 cm^{-1} , em que este pico aparece reduzido após o contato com solução de Cr (III). Este pico pode corresponder ao estiramento do C-O do COOH.

As bandas que representam o estiramento do grupo -SO_3 , em 1370 e 1166 cm^{-1} , aparecem como uma mudança no espectro após ligação com o metal. Há uma diminuição do primeiro e um deslocamento do último, para um comprimento de onda menor.

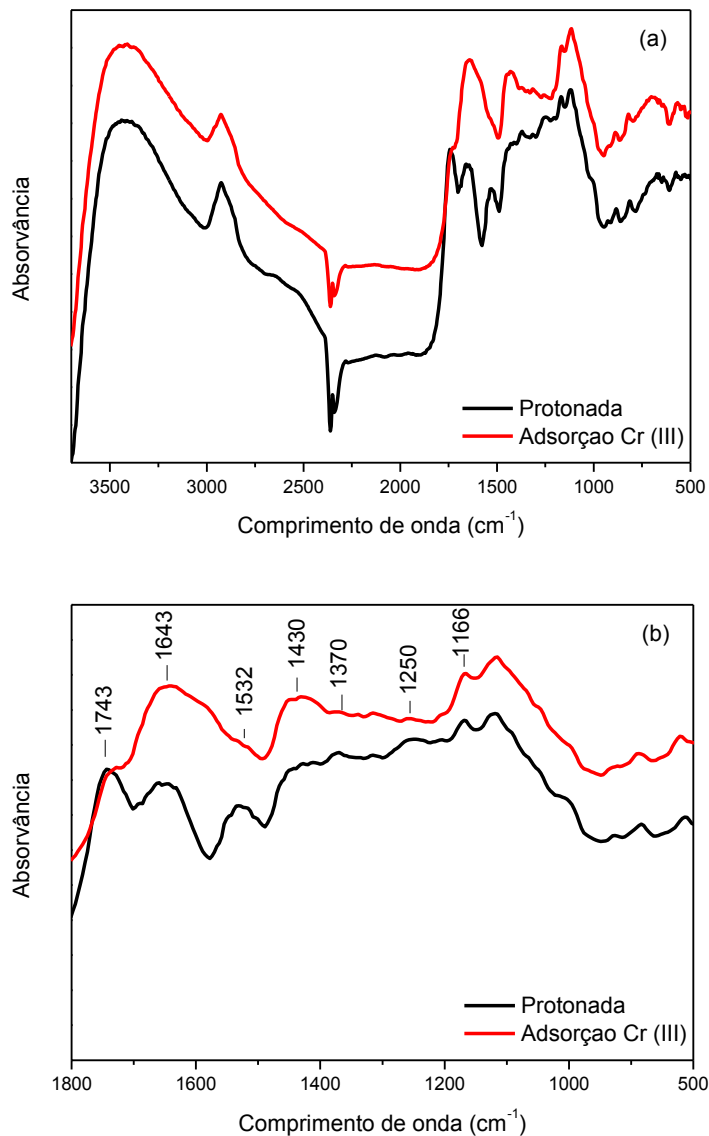


Figura 32. (a) FTIR do biossorbente protonado e após a adsorção de 250 mg L^{-1} Cr (III); (b) FTIR em escala ampliada na faixa de $1800 - 800 \text{ cm}^{-1}$.

Vários autores estudam as interações entre os grupos presentes nos biossorventes e alguns íons metálicos.

Seki *et al.* (1998) mostraram que a biossorção de íons metálicos bivalentes por algas marrons, foi devido à ligação a grupos carboxila do ácido algínico.

Com base na titulação potenciométrica, ressonância magnética nuclear de carbono (RMN) e análise química, Fourest *et al.* (1997) demonstraram que as capacidades de ligação ao metal de quatro diferentes algas marinhas castanhas (*S.fluitans*, *Ascophyllum nodosum*, *Fucus vesiculosus*, e *Laminaria japonica*) foram diretamente proporcionais ao número de grupos carboxílicos.

Além disso, usando análise de FTIR para *S. fluitans*, Fourest *et al.* (1995) mostraram ligação de Cd e Pb em grande parte da carboxila e uma pequena extensão em grupos sulfonados.

Mehta *et al.* (2002) demonstraram o envolvimento de grupos carboxila na adsorção de Cu em *C. vulgaris*.

Seki *et al.* (2000) sugeriram que a sorção de íons metálicos bivalentes por uma microalga marinha envolve ligação a dois tipos diferentes de sítios ácidos: carboxílicos e fosfatados.

Participação de grupos sulfonados, amino e hidroxila na adsorção de íons metálicos diversos tem sido demonstrada, mas em menor grau do que a de grupos carboxílico (MEHTA e GAUR, 2005).

5.5. COMPARAÇÃO DAS CAPACIDADES DE ADSORÇÃO DAS ESPÉCIES DE CR

Na Figura 33 são apresentadas as isotermas de equilíbrios de adsorção para as soluções: Cr (III) proveniente do sal $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ em pH 2,5 e 4 e Cr (III) em pH 4, proveniente do processo de redução do Cr (VI) em pH 2,5 (Cr_{red}).

As isotermas foram realizadas para as soluções de Cr (III) com concentrações variando de 5 a 200 mg L^{-1} em pH 4 e 2 g L^{-1} de alga e para Cr_{red} em pH 4 com concentrações variando de 5 a 100 mg L^{-1} e 1 g L^{-1} de alga. O tempo de contato foi de 48 horas para ambas as soluções.

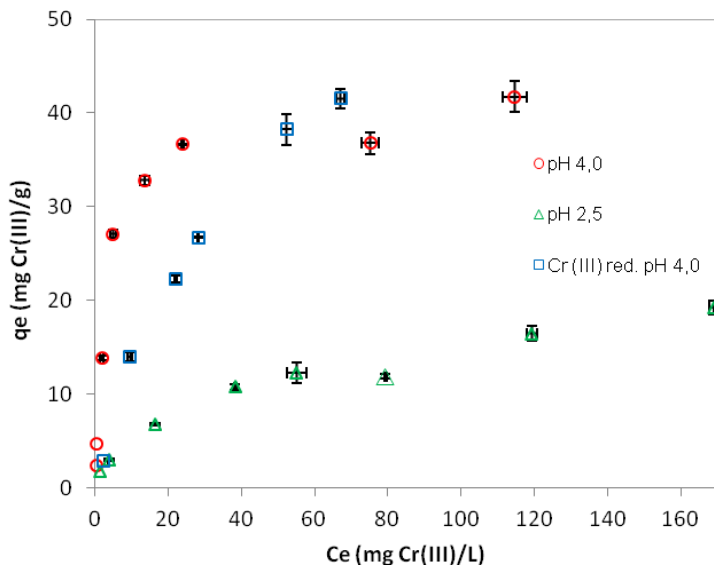


Figura 33. Isothermas obtidas para as soluções de Cr (III) em pH 2,5 e 4 e Cr_{red} em pH 4. Temperatura de 25 °C.

Pode-se observar na Figura 33 que as isothermas obtidas em pH 4 para as soluções de Cr (III) apresentam valor de q_m semelhantes, de 41,7 $mg\ g^{-1}$ para Cr (III) e de 41,5 $mg\ g^{-1}$ para Cr_{red} . Verifica-se também que embora os valores de q_m sejam próximos, a afinidade da solução de Cr_{red} é menor e possivelmente, isto é devido à matéria orgânica liberada durante a redução ($TOC = 178\ mg\ L^{-1}$). Entretanto, isto não impede a sua ligação aos sítios ativos da biomassa. Para o pH 2,5 a isoterma obtida apresentou menor capacidade quando comparado a obtida pela redução do Cr (VI).

6. CONCLUSÃO

A alga virgem apresentou alta percentagem de sólidos voláteis e após o procedimento de lavagem ácida esta reduziu a percentagem de cinzas. Verificando assim, que a lavagem ácida remove a maior parte do material inorgânico presente na alga natural. A análise de FTIR da alga natural revelou a natureza complexa da alga que apresentou muitos grupos químicos na sua superfície capazes de interagir com metais.

A completa remoção de Cr (VI) usando um pH de 2,5 e temperatura de 20 °C foi obtida em 48 h. E nessas condições houve o aparecimento de outra espécie de cromo em solução devido às reações de oxirredução entre o Cr (VI) e os compostos orgânicos presentes na superfície da biomassa. Verificou-se que essa reação não é irreversível e a taxa de remoção não é afetada pela presença de Cr (III) na solução de partida.

Os efeitos de temperatura, pH, concentração inicial de metal e concentração da biomassa no processo de redução foram avaliados e os dados foram relativamente bem ajustados segundo um modelo cinético de primeira ordem.

Foi verificado que a concentração da biomassa, temperatura e o pH são fatores que exercem bastante influência na redução do Cr (VI); quanto maior a concentração de biomassa e maior temperatura, maior foi a taxa de remoção, enquanto que para menores valores de pH, maior foi a taxa de remoção obtida, devido ao favorecimento da reação de redução em meio ácido. Por outro lado, a concentração inicial do Cr (VI), não apresentou influência significativa na taxa de remoção para baixas concentrações, entretanto foi verificada uma redução na cinética quando utilizado uma concentração inicial de 300 mg L⁻¹, devido a diminuição da reatividade dos compostos orgânicos que começam a oxidar.

Ao estudar a capacidade de redução no pH 1, no qual a taxa de redução é maior e em pH 2,5, no qual a taxa de remoção do Cr total é maior; obteve-se capacidade superior a 150 mg de Cr (VI) reduzido por g de alga para pH 1 e 120 mg de Cr (VI) reduzido por g de alga para pH 2,5, num tempo de experimento de 14 dias. Entretanto, vale ressaltar que para o pH 1 o processo de oxidação da alga gera uma alta concentração de TOC em solução e uma solução de cor castanha.

A energia de ativação encontrada para o sistema foi de 42,9 kJ mol⁻¹ caracterizando uma adsorção química e de caráter endotérmico.

A temperatura, a concentração inicial de Cr (VI) e a concentração da biomassa não influenciam na capacidade de adsorção do Cr total, mas esta foi altamente dependente do pH do meio, pois em maiores pH a adsorção de Cr (III) é favorecida, contudo, em pH superiores a 3 não há prótons suficientes em solução para que a reação de redução ocorra, diminuindo a eficiência de remoção do Cr total. Um pH ótimo de 2,5 foi requerido para que cerca de 85% do cromo permanecesse ligado à biomassa.

Nos ensaios de redução de Cr (VI) em regime contínuo foi possível obter uma remoção de Cr (VI) de 99,7% utilizando uma vazão de 1 mL min⁻¹. A concentração de Cr (VI) na saída da coluna foi nula e a de Cr total de $4,5 \pm 0,3$ mg L⁻¹ estando ainda fora dos limites previstos pela legislação (1,1 mg Cr total L⁻¹). Para cumprir os valores legislados para a concentração de Cr total seria necessário usar uma coluna com comprimento maior, de modo que o tempo de residência permita uma maior retenção de Cr (III).

O pH teve um forte efeito sobre a capacidade de bioadsorção de Cr (III). A capacidade de bioadsorção de Cr (III) pela alga aumentou com o pH e foi maior em pH 4,0. Nas temperaturas testadas (25 e 40 °C) o efeito sobre a capacidade de bioadsorção de cromo foi indiferente. Modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich foram ajustados aos dados experimentais. De acordo com o Teste-F aplicado, o modelo de Langmuir ajustou melhor aos dados experimentais, considerando um nível de confiança de 95%. A capacidade máxima de bioadsorção obtida foi de 41 mg g⁻¹ em pH 4.

Análise de FTIR, de uma maneira geral, indica que os sítios envolvidos no processo de adsorção do Cr (VI) também participam da adsorção do Cr (III).

Estes estudos sugerem que o processo de bioadsorção do Cr (VI) pela alga *Laminaria* protonada é um processo de adsorção do Cr (VI), redução do Cr (VI) a Cr (III) e posteriormente adsorção do Cr (III) e que a maior parte deste processo ocorre no interior do sólido.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar análises da alga após os processos de redução e adsorção em uma gama de pH, a fim de verificar a forma que predominantemente está ligada ao sólido;
- Aumentar o tamanho da coluna, a fim de aumentar o tempo de residência permitindo aumentar a quantidade de Cr (III) adsorvido;
- Realizar ensaios de dessorção e ciclos de reuso com a alga;
- Realizar estudos simulando um efluente real;
- Estudar o equilíbrio de bioadsorção do Cr (III) em sistemas contínuos, utilizando coluna de leito fixo, com a aplicação de modelos de transferência de massa capazes de descrever os resultados experimentais;

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AI, Z., CHENG, Y., ZHANG, L., QIU, J., Efficient Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution with Fe@Fe₂O₃ Core-Shell Nanowires. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 6955-696, 2008.

AKSU, Z., Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of nickel(II) ions onto *Chlorella vulgaris*. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 89-99, 2002.

ALLURI, H.K., RONDA, S.R., SETTALLURI, V.S., BONDILI, J.S., V., S., P, V., Biosorption An Eco Friendly Alternative For Heavy Metal Removal. **African Journal of Biotechnology**, v. 6, p. 2924-2931, 2007.

ANDERSON, R.A., **CHROMIUM**, Ed. Encyclopedia of Human Nutrition. Elsevier, Oxford, pp. 396-401, 2005.

BASSI, R., PRASHER, S.O., SIMPSON, B.K., Removal of Selected Metal Ions from Aqueous Solutions Using Chitosan Flakes. **Separation Science and Technology**, v. 35, p. 547-560, 2000.

BOSINCO, S., ROUSSY, J., GUIBAL, E., LECLOIREC, P., Interaction mechanisms between heavalent chromium and corncob. **Environmental Technology**, v. 17, p. 55-62, 1996.

BRADL, H.B., **Sources and origins of heavy metals**, In: Bradl, H.B. (Ed.) Interface Science and Technology. Elsevier, pp. 1-27, 2005.

CALADO, S.C.S., DA SILVA, V.L., PASSAVANTE, J.Z.D.O., DE ABREU, C.A.M., LIMA FILHO, E.S., DUARTE, M.M.M.B., DINIZ, E.V.G.S., Cinética e equilíbrio de bio sorção de chumbo por macroalgas. **Tropical Oceanography**, v. 31, p. 27-36, 2003.

CAMPANA-FILHO, S.P., BRITTO, D.d., CURTI, E., ABREU, F.R., CARDOSO, M.B., BATTISTI, M.V., SIM, P.C., GOY, R.C., SIGNINI, R., LAVALL, R.L., Extração, estruturas e propriedades de a- e b- quitina. **Química Nova**, v. 30, p. 644-650, 2007.

COSSICH, E.S., TAVARES, C.R.G., RAVAGNANI, T.M.K., Biosorption of chromium(III) by *Sargassum* sp. biomass, **Process Biotechnology**, v.5, 2002.

COSTA, J.F.d.S.S., VILAR, V.J.P., BOTELHO, C.M.S., da SILVA, E.A.B., BOAVENTURA, R.A.R., Application of the Nernst-Planck approach to lead ion exchange in Ca-loaded *Pelvetia canaliculata*. **Water Research**, v. 44, p. 3946-3958, 2010.

CRUZ, C.C.V., da COSTA, A.C.A., HENRIQUES, C.A., LUNA, A.S., Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. biomass. **Bioresource Technology**, v. 91, p. 249-257, 2004.

DAS, N., VIMALA, R., KARTHIKA, P., Biosorption of heavy metals - An overview. **Indian Journal of Biotechnology**, v. 7, p. 159-169, 2008.

DAVIS, T.A., VOLESKY, B., MUCCI, A., A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water Research**, v. 37, p. 4311-4330, 2003.

DAVIS, T.A., VOLESKY, B., VIEIRA, R.H.S.F., *Sargassum* seaweed as biosorbent for heavy metals. **Water Research**, v. 34, p. 4270-4278, 2000.

EISLER, R., Chromium hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review U.S. **Fish and Wildlife Service Biological Report**, v. 85, p. 1-38, 1986.

FERNANDES, S., GANDO-FERREIRA, L.M., Kinetic modeling analysis for the removal of Cr(III) by Diphonix resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, p. 623-633, 2011.

FIGUEIRA, M.M., VOLESKY, B., CIMINELLI, V.S.T., RODDICK, F.A., Biosorption of metals in brown seaweed biomass. **Water Research**, v. 34, p. 196-204, 2000.

FOUREST, E., VOLESKY, B., Contribution of Sulfonate Groups and Alginate to Heavy Metal Biosorption by the Dry Biomass of *Sargassum fluitans*. **Environmental Science & Technology**, v. 30, p. 277-282, 1995.

FOUREST, E., VOLESKY, B., Alginate properties and heavy metal biosorption by seaweed biomass. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 67, p. 215-226, 1997.

FREITAS, O.M.M.d., **Eliminação de iões metálicos em solução aquosa por biossorção em macroalgas marinhas**. Tese de doutorado, Universidade do Porto, Porto, 2007.

FU, F., WANG, Q., Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 407-418, 2011.

GAMAGE, A., SHAHIDI, F., Use of chitosan for the removal of metal ion contaminants and proteins from water. **Food Chemistry**, v. 104, p. 989-996, 2007.

GAVRILESCU, M., Removal of Heavy Metals from the Environment by Biosorption. **Engineering in Life Sciences**, v. 4, p. 219-232, 2004.

HAN, X., WONG, Y.S., WONG, M.H., TAM, N.F.Y., Biosorption and bioreduction of Cr(VI) by a microalgal isolate, *Chlorella miniata*. **Journal of Hazardous Materials** v. 146, p. 65-72, 2007.

HAUG, A., SMIDSRØD, O., The effect of Divalent Metals in the Properties of Alginate Solutions. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 19, p. 341-351, 1965.

HO, Y.S., **Adsorption of heavy metals from waste streams by peat**. Thesis, University of Birmingham, Birmingham, UK, 1995.

HOLAN, Z.R., VOLESKY, B., PRASETYO, I., Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. **Biotechnology Bioengineering**, v. 41, p. 819-825, 1993.

ILHAN, S., ÇABUK, A., FILİK, C., ÇALISKAN, F., Effect of pretreatment on biosorption of heavy metals by fungal biomass. **Trakya University Journal Science**, v. 5, p. 11-17, 2004a.

ILHAN, S., NOURBAKHS, M.N., KILIÇARSLAN, S., OZDAG, H., Removal of chromium, lead and copper ions from industrial waste waters by *Staphylococcus saprophyticus* **Turkish Electronic Journal of Biotechnology**, v. 2, p. 50-57, 2004b.

KALIAPERUMAL, N., Seaweed Biotechnol2004a ogy. **Proc. First Natl. Semi. Mar. Biotech.**, p. 91-98, 1998.

KAPOOR, A., VIRARAGHAVAN, T., CULLIMORE, D.R., Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 95-104, 1999.

KARGI, F., CIKLA, S., Biosorption of zinc (II) ions onto powdered waste sludge (PWS): Kinetics and isotherms. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 38, p. 705-710, 2006.

KIM, S.D., PARK, K.S., GU, M.B., Toxicity of hexavalent chromium to *Daphnia magna*: influence of reduction reaction by ferrous iron. **Journal of Hazardous Materials**, v. 93, p. 155-164, 2002.

KIMBROUGH, D.E., COHEN, Y., WINER, A.M., CREELMAN, L., MABUNI, C., A Critical Assessment of Chromium in the Environment. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 29, p. 1-46, 1999.

KOTAS, J., STASICKA, Z., Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, v. 107, p. 263-283, 2000.

KRATOCHVIL, D., PIMENTEL, P., VOLESKY, B., Removal of Trivalent and Hexavalent Chromium by Seaweed Biosorbent. **Environmental Science & Technology**, v. 32, p. 2693-2698, 1998.

KURNIAWAN, T.A., CHAN, G.Y.S., LO, W.-H., BABEL, S., Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, p. 83-98, 2006.

KUYUCAK, N., VOLESKY, B., Accumulation of cobalt by marine alga. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 33, p. 809-814, 1989.

LAUS, R., COSTA, T.G., SZPOGANICZ, B., FÁVERE, V.T., Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, p. 233-241, 2010.

MAFRA, J., CUNHA, L.L., CUNHA, S.R., Bancos de *Sargassum cymosum* (Phaeophyceae) na enseada de armação do Itapocoroy, Penha, SC: Biomassa e rendimento em alginato. In Notas téc. **Facimar**, p. 111-119, 2002.

MANZOOR, S., SHAH, M.H., SHAHEEN, N., KHALIQUE, A., JAFFAR, M., Multivariate analysis of trace metals in textile effluents in relation to soil and groundwater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 31-37, 2006.

MARTINS, B.L., CRUZ, C.C.V., LUNA, A.S., HENRIQUES, C.A., Sorption and desorption of Pb²⁺ ions by dead *Sargassum* sp. biomass. **Biochemical Engineering Journal**, v. 27, p. 310-314, 2006.

McCABE, W., SMITH, J., HARRIOTT, P., **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill, 2000.

MEHTA, S.K., GAUR, J.P., Characterization and optimization of Ni and Cu sorption from aqueous solution by *Chlorella vulgaris*. **Ecological Engineering**, v. 18, p. 1-13, 2001.

MEHTA, S.K., GAUR, J.P., Use of Algae for Removing Heavy Metal Ions From Wastewater: Progress and Prospects. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 25, p. 113-152, 2005.

MEHTA, S.K., SINGH, A., GAUR, J.P., Kinetics of adsorption and uptake of Cu²⁺ by *Chlorella vulgaris*: influence of pH, temperature, culture age, and cations. **Journal of Environmental Science and Health A**, v. 37, p. 399-414, 2002.

MILNE, C.J., KINNIBURGH, D.G., DE WIT, J.C.M., VAN RIEMSDIJK, W.H., KOOPAL, L.K., Analysis of proton binding by a peat humic acid using a simple electrostatic model. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, p. 1101-1112, 1995.

MÓDENES, A.N., ESPINOZA-QUINONES, F.R., PALÁCIO, S.M., KROUMOV, A.D., STUTZ, G., TIRAO, G., CAMERA, A.S., Cr (VI) reduction by activated carbon and non-living macrophytes roots as assessed by KB spectroscopy. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 266-272, 2010.

MONTGOMERY, D.C., **Design and Analysis of Experiments**, 5th Edition. John Wiley & Sons, New York, 2001.

MURPHY, V., HUGHES, H., McLOUGHLIN, P., Cu (II) binding by dried biomass of red, green and brown macroalgae. **Water Research**, v. 41, p. 731-740, 2007.

NI, Y., CHEN, S., KOKOT, S., Spectrophotometric determination of metal ions in electroplating solutions in the presence of EDTA with the aid of multivariate calibration and artificial neural networks. **Analytica Chimica Acta**, v. 463, p. 305-316, 2002.

NIU, H., VOLESKY, B., Characteristics of anionic metal species biosorption with waste crab shells. **Hydrometallurgy**, v. 71, p. 209-215, 2003.

OZDEMIR, G., CEYHAN, N., OZTURK, T., AKIRMAK, F., COSAR, T., Biosorption of chromium(VI), cadmium(II) and copper(II) by *Pantoea* sp. TEM18. **Chemical Engineering Journal**, v. 102, p. 249-253, 2004.

PARK, D., YUN, Y.-S., AHN, C.K., PARK, J.M., Kinetics of the reduction of hexavalent chromium with the brown seaweed *Ecklonia* biomass. **Chemosphere**, v. 66, p. 939-946, 2007.

PARK, D., YUN, Y.-S., PARK, J.M., Reduction of Hexavalent Chromium with the Brown Seaweed *Ecklonia* Biomass. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 4860-4864, 2004.

PARK, D., YUN, Y.-S., PARK, J.M., Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia* sp. **Chemosphere**, v. 60, p. 1356-1364, 2005.

PARK, D., YUN, Y.-S., PARK, J.M., XAS and XPS studies on chromium-binding groups of biomaterial during Cr(VI) biosorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 317, p. 54-61, 2008.

PARK, D., YUN, Y.S., LEE, D.S., LIM, S.R., PARK, J.M., Column study on Cr (VI) reduction using the brown seaweed *Ecklonia* biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 1377-1384, 2006.

PEREIRA, F.V., GURGEL, L.V.A., GIL, L.F., Removal of Zn²⁺ from aqueous single metal solutions and electroplating wastewater with wood sawdust and sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD). **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 856-863, 2010.

PIETRO, A., Elements in environmental and occupational medicine. **Journal of Chromatography B**, v. 778, p. 63-97, 2002.

RAIZE, O., ARGAMAN, Y., YANNAI, S., Mechanisms of biosorption of different heavy metals by brown marine macroalgae. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 87, p. 451-458, 2004.

RINCÓN, J., GONZÁLEZ, F., BALLESTER, A., BLÁZQUEZ, M.L., MUÑOZ, J.A., Biosorption of heavy metals by chemically-activated alga *Fucus vesiculosus*. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 80, p. 1403-1407, 2005.

ROMERO-GONZÁLEZ, J., PERALTA-VIDEA, J.R., RODRIGUEZ, E., RAMIREZ, S.L., GARDEA-TORRESDEY, J.L., Determination of thermodynamic parameters of Cr(VI) adsorption from aqueous solution onto *Agave lechuguilla* biomass. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 37, p. 343-347, 2005.

RUTHVEN, D.M., **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. John Wiley & Sons, New York, 1984.

SAWYER, C.N., McCARTY, P.L., PARKIN, G.F., **Chemistry for Environmental engineering and Science**, fifth edition Edition. McGraw-Hill, New York, 2003.

SEKI, H., SUZUKI, A., Biosorption of Heavy Metal Ions to Brown Algae. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 206, p. 297-301, 1998.

SEKI, H., SUZUKI, A., IBURI, Y., Biosorption of Heavy Metal Ions to A Marine Microalga. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 229, p. 196-198, 2000.

SEN GUPTA, S., BHATTACHARYYA, K.G., Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 162, p. 39-58, 2011.

SHANKER, A.K., CERVANTES, C., LOZA-TAVERA, H., AVUDAINAYAGAM, S., Chromium toxicity in plants. **Environment International**, v. 31, 739-753, 2005.

SHARMA, D.C., FORSTER, C.F., Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat. **Water Research**, v. 27, p. 1201-1208, 1993.

SHENG, P.X., TING, Y.-P., CHEN, J.P., HONG, L., Sorption of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, p. 131-141, 2004.

STUMM, W., MORGAN, J.J., **Aquatic Chemistry**. 1996.

SZYNKOWSKA, M., RYBICKI, E., LESNIEWSKA, E., PAWLACZYK, A., PARYJCZAK, T., MATYJAS-ZGONDEK, E., Influence of production progress on the heavy metal content in flax fibers. **Chemical Papers**, v. 63, p. 537-542, 2009.

TARIQ, S.R., SHAH, M.H., SHAHEEN, N., KHALIQUE, A., MANZOOR, S., JAFFAR, M., Multivariate analysis of selected metals in tannery effluents and related soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 122, p. 17-22, 2005.

TARLEY, C.R., ARRUDA, M.A.Z., Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents. **Chemosphere**, v. 54, p. 987-995, 2004.

VEGLIO, F., BEOLCHINI, F., Removal of metals by biosorption: a review. **Hydrometallurgy**, v. 44, p. 301-316, 1997.

VIJAYARAGHAVAN, K., YUN, Y.-S., Bacterial biosorbents and biosorption. **Biotechnology Advances**, v. 26, p. 266-291, 2008.

VILAR, V.J.P., **Remoção de Iões Metálicos em Solução Aquosa por Resíduos da Indústria de Extração de Agar**. Tese de doutorado, Universidade do Porto, Porto, 2006.

VILAR, V.J.P., BOTELHO, C.M.S., BOAVENTURA, R.A.R., Influence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by *Gelidium* and agar extraction algal waste. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 3267-3275, 2005.

VOLESKY, B., Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 203-216, 2001.

WANG, J., CHEN, C., Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. **Biotechnology Advances**, v. 24, p. 427-451, 2006.

WANG, J., CHEN, C., Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**, v. 27, p. 195-226, 2009.

WASE, J., FORSTER, C.F., **Biosorbents for Metal Ions**, 1997.

WU, F.C., TSENG, R.L., JUANG, R.S., A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 798-806, 2010.

YABE, M.J.S., de OLIVEIRA, E., Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment. **Advances in Environmental Research**, v. 7, p. 263-272, 2003.

YANG, J., **Biosorption of uranium and cadmium on sargassum seaweed biomass**. Thesis, 1999.

YANG, L., CHEN, J.P., Biosorption of hexavalent chromium onto raw and chemically modified *Sargassum* sp. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 297-307, 2008.

YUN, Y.-S., PARK, D., PARK, J.M., VOLESKY, B., Biosorption of Trivalent Chromium on the Brown Seaweed Biomass. **Environmental Science & Technology**, v. 35, p. 4353-4358, 2001.

ZIMMERMANN, A.C., MECABO, A., FAGUNDES, T., RODRIGUES, C.A., Adsorption of Cr(VI) using Fe-crosslinked chitosan complex (Ch-Fe). **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 192-196, 2010.